

FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
unter der Redaktion von

Dr. W. Kleber

Professor an der Universität Bonn

29. und 30. Band
(Jahrgang 1950 und 1951)

Heft 2

Mit 58 Abbildungen und zahlreichen Tabellen im Text



STUTTGART 1952
E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(ERWIN NÄGELE)

Auf Grund eines Beschlusses der DMG auf ihrer 29. Jahresversammlung in Bochum im September 1951 wird der vorliegende Band als Doppelband 29/30 (1950/1951) herausgegeben.

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallchemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1951 auf DM 15.— (für Studenten auf 7.50 DM) festgesetzt worden (Konto der DMG 1670 bei der Sparkasse Krefeld, Hauptzweigstelle Krefeld-Ürdingen, Postscheckkonto der Sparkasse: Köln 200 64).

Es ist beabsichtigt, die vergriffenen Bände 24 und 25 der Fortschritte für Mineralogie neu zu drucken, vorausgesetzt, daß genügend Bestellungen eingehen. Interessenten werden gebeten, Bestellungen direkt an Herrn Prof. Dr. F. Heide, Jena, Mineralogisches Institut der Universität, zu richten.

FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
unter der Redaktion von

Dr. W. Kleber

Professor an der Universität Bonn

29. und 30. Band
(Jahrgang 1950 und 1951)

Mit 100 Abbildungen im Text und auf Tafel 1—10 sowie vielen Tabellen im Text



STUTTGART 1952
E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(ERWIN NÄGELE)

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Gedruckt mit Unterstützung
der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

Bd. 29/30. Heft 1 (S. 1—114 und Anhang S. 1—4) ausgegeben im Dezember 1951

Bd. 29/30. Heft 2 (S. 115—404) ausgegeben im Oktober 1952

Druck von Ernst Klett, Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Allgemeines

	Seite
Bericht über die 28. Jahresversammlung und Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 20. bis 28. August 1950 in Göttingen	1
Bücherei der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im Mineralog. Institut der Universität Frankfurt/Main	404

Referate und Diskussionsbemerkungen

(28. Jahresversammlung)

P. RAMDOHR, Über Vorkommen und Bildung des natürlichen Nickels	7
H. MEIXNER, Über Cabrerit	7
R. KÜHN, Zur Kenntnis des Koenenits	9
M. TH. MACKOWSKY, Gibt es Graphit in Kohle und Koks?	10
A. NEUHAUS, Über orientierte Kristallabscheidung auf angeregten Trägerflächen (Partiell-isomorphe Systeme XI)	18
B. BREHLER, Über das Verhalten gepreßter Kristalle in ihrer Lösung	23
R. MOSEBACH, Neue Ergebnisse zur Frage des Wachstums von Kristallen unter einseitigem Druck	25
C. W. CORRENS, Wie weit können Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen in Kristallen als geologische Thermometer dienen?	33
G. PFEFFERKORN, Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Frage der Symmetriestimmung durch Ätzfiguren	34
H. BORCHERT, Über die zonale Gliederung der Erzlagertstätten	39
E. TRÖGER, Die petrologische Gliederung der Erdkruste	40
R. EIGENFELD, Gesteinschemismus und Gesteinsentwicklung in kristallchemischer Hinsicht	41
P. J. BEGER, Vorführung einer Einrichtung zur Projektion von Skiodromen	47
S. RÖSCH, Experimentalprojektion mit dem Kleinbildwerfer	48
H. ZUR STRASSEN, Über eine neue Ableitung der Symmetriegesetze endlicher Körper und den Gegensatz zwischen „Struktur“ und „Gestalt“ in der kristallographischen Formenlehre	50
G. MENZER, Über die Methoden der Bestimmung von Atomparametern	53
J. ZEMANN, Die Kristallstruktur von Schafarzikit	55
W. BORCHERT, Röntgenographische Untersuchungen an organischen Fasern (Feinstruktur der Polyurethan-Fasern, Perlon U)	55
E. HELLNER, Neue intermetallische Verbindungen	58
W. NOLL, Über die thermische Dissoziation des Dolomites	61
A. DIETZEL, Betrachtung der Mineralbildung vom Standpunkt der Bindungskräfte	63
M. F. MEHMEI, Reaktion im festen Zustand an keramischen Ein- und Mehrstoffsystemen	64
J. LIETZ, Synthese und spezifische Wärmen von Rutil und Anatas	68
E. PREUSS, Zur Spektralanalyse sehr kleiner Substanzmengen	69
H. HARDER, Zur Genese der Eisenerze des Lias- γ	70
S. KORITNIG, Das Fluor in den Sedimenten	71
C. W. CORRENS, Bericht über die Vorträge der Tonmineralgruppe auf dem Internationalen Bodenkunde-Kongreß in Amsterdam	72
G. HOPPE, Die akzessorischen Schwerminerale in Graniten und verwandten Gesteinen des Harzes	72
J. LIETZ, Die Entstehung von Blei-Zink-Eisenerzen auf Klüften im Reitbrooker Erdölgebiet	77
J. ZEMANN, Die Riebeckitgneise des Semmeringgebietes	78
H. SCHUMANN, Ein besonderer Fall von Gefügeregelung	79
E. NICKEL, Zur Grenzziehung zwischen Bergsträsser und Böllsteiner Odenwald	79

N. EFREMOV, Geochemische Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung verschiedener Magmen und ihr Zusammenhang mit den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems der chemischen Elemente	82
— Neuigkeiten an den mineralogischen Untersuchungen der Ukraine und Rußlands	84

Exkursionsberichte

H. BORCHERT, FR. BUSCHENDORF, H. HÜTTENHAIN, E. KRAUME, E. TRÖGER, A. WILKE, Vorexkursionen in den Harz	87
H. MURAWSKI, Exkursionen zu den Basalten westlich von Göttingen	92
S. KORITNIG, Exkursion ins Richelsdorfer Gebirge und zur Blauen Kuppe bei Eschwege	94
R. KÜHN, Nacherkursion im Kaliwerk Hattorf, Philippsthal, — als Beitrag zur Kenntnis der Petrographie des Werra-Kaligebietes	101

Abhandlungen

P. NIGGLI, Symmetriellehre in Kristallkunde, Stereochemie und Spektroskopie	115
A. NEUHAUS, Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie) (Partiell-isomorphe Systeme XII)	136
J. v. VULTÉE, Die orientierten Verwachsungen der Mineralien	297

Tagungsberichte

Bericht über die Diskussionstagung der „Sektion für Kristallkunde“ der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Frankfurt a. Main	379
Bericht über die 29. Jahresversammlung und Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft v. 17. bis 22. September 1951 in Bochum	382
Referate und Diskussionsbemerkungen der Bochumer Tagung	385

Anhang

Mitgliederverzeichnis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft: Änderungen und Neuaufnahmen	1—4
---	-----

Namensverzeichnis

der Autoren und Diskussionsredner (veröffentlichte Diskussionsbemerkung)

Beger	47	Jagodzinski	17, 60, 392	O'Daniel	386
Brehler	23	Kalb	385	Patteisky	396
Borchert, H.	39	Kleber	38, 46, 385, 386	Pfefferkorn	34, 38, 389
Borchert, W.	55	Koritnig	71	v. Philipsborn	387, 389, 393
Buschendorf	395	Kubach	402	Pilger	395
Correns 32, 33, 41, 72, 394, 402, 403		Kühlwein	397	Piller	387
Dietzel	63	Kühn	9, 72, 390	Preuß	69
Efremov	82, 84	Leonhard	9, 61, 63	Radczewski	402
Ehrenberg	386, 399	Lietz	68, 77	Ramdohr 7, 33, 392, 397 401	
Eigenfeld	41, 46	Lindemann	392	Rehwald	398
Ernst	394	Mackowsky	10, 386	Rösch	48, 387
Finn	397	Marsal	394	Silberstein	397, 402
Fischer, W.	399	Mehmel	32, 64, 68	Spangenberg	38, 386
Friedrich	400	Meixner	7, 389, 390, 392	Schumann	46, 70, 78, 79
Gross	388, 389	Menzer	53, 388	zur Strassen	50
Harder	70	Mosebach	25, 33	Stützel	394
Hegemann	401	Neuhaus 18, 136, 386, 388, 389, 398		Tröger	40, 386
Heide	392	Nickel	79	v. Vultée	297
Hellner	58	Niggli	115	Westermann	389
Hesemann	394	Nitschmann	389	Wimmenauer	403
Hoppe	72	Noll	17, 38, 61, 391	Zemann	55, 78

Symmetrielehre in Kristallkunde, Stereochemie und Spektroskopie¹⁾

Von

PAUL NIGGLI

Zürich

Mit 16 Figuren und 2 Tabellen im Text

Im Kristallographieunterricht stellt sich dem Naturwissenschaftler immer von neuem die Frage, nach was für Gesichtspunkten die vielen mathematisch lösbaren Probleme dargestellt werden sollen. Im allgemeinen handelt es sich um kleine Teilaufgaben, die der abstrakt weitgehend ausgebauten Gruppentheorie, Topologie, Vektoranalysis, Zahlentheorie, analytischen Geometrie oder Matrizenlehre usw. angehören. Bei der gegenwärtigen Stellung, die dem Mineralogie-Kristallographieunterricht innerhalb der Naturwissenschaften zukommt, scheinen mir persönlich folgende Gesichtspunkte eine Wegleitung geben zu können.

1. Die Behandlung muß eine derartige sein, daß zugleich die Lösungen der nur Varianten darstellenden Aufgaben der Stereochemie (im weitesten Sinne) miterhalten werden.

2. Es ist von der Anschauung auszugehen und es ist, selbst wenn sich dabei nicht die allgemeinste und eleganteste Lösung ergibt, zu versuchen, mit Hilfsmitteln auszukommen, die heute jeder Naturforscher auf Grund des höheren Elementarunterrichtes in Mathematik beherrschen sollte. Stets aber ist die Mathematisierung so weit zu treiben, daß wirklich quantitativ die Aufgaben einer vergleichenden Kristallkunde und Stereochemie gelöst werden können.

Normalerweise beginnt der Kristallographieunterricht mit der Behandlung der Idealkristallgestalten, ihrer Symmetrie, Ein- und Mehrdeutigkeit, und es gibt sicherlich keine bessere Methode, den jungen Naturwissenschaftler in die Symmetrielehre einzuführen und sein räumliches Anschauungsvermögen zu entwickeln. Aber es bleibt wohl unbestritten, daß diese „Holzklötzchenlehre“ vielen Chemikern oder Biologen bald etwas langweilig und für ihre Studien interessenabwegig erscheint. Die Auflockerung ist möglich, wenn wir die ebene Fläche und die von Ebenen umgrenzten Polyeder

¹⁾ Gastvorlesung an der Universität Bonn 1950.

zugleich als Hilfsobjekte für allgemeinere Aufgaben betrachten. Suchen wir beispielsweise die verschiedenen Kristallformen, die von 6 und nur 6 gleichwertigen Flächen begrenzt sind, und kommen wir auf die Reihe ditrigonales Prisma, hexagonales Prisma, trigonale Dipyramide, trigonales Trapezoeder, Rhomboeder, Hexaeder, so darf nicht der Eindruck entstehen, es handle sich um ein rein kristallmorphologisches Problem. Dadurch, daß wir gleichwertige Flächen durch gleichwertige Richtungen oder gleichwertige Punkte ersetzen, erhält die Fragestellung sofort eine umfassendere Bedeutung. Die Aufgabe, die ihrer Symmetrie nach verschiedenen Sechsfächner zu suchen, ist mit der Aufgabe, die verschiedenen Sechspunktner abzuleiten, identisch. Der Chemiker wird rasch verstehen, daß es wichtig ist zu wissen, welche prinzipiell verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten einem Komplex von 6 gleichwertigen oder gleichartig gebundenen Teilchen zur Verfügung stehen. Wir brauchen ja nur an das Benzolproblem oder an die an sich möglichen Strukturen eines Radikales SiF_6 zu denken. Ja jetzt wird der Chemiker sich selbst die Frage stellen, was es für das Verhalten des Teilchenverbandes (zunächst als Punktverband idealisiert) für Folgen hat, wenn dieser nach ditrigonalen, hexagonalen, trigonal-dipyramidalen, trapezoedrischen, rhomboedrischen oder hexaedrischen Schemen gebaut ist; er beginnt zu verstehen, daß es notwendig wird, die verschiedenen Möglichkeiten scharf zu bezeichnen, mit anderen Worten: die zugehörigen Polyeder oder stereochemischen Formeln genau zu charakterisieren und auseinanderzuhalten. Durch diese formale Erweiterung der Aufgabe wird aber auch der Kristallograph zu neuen Problemstellungen angeregt und erkennt dann, daß die alt-hergebrachte Charakteristik der Symmetrieklassen einer Erweiterung bedarf. Aus Symmetrieformeln wie

$$\frac{1 \triangle \perp 1 \text{ SE}}{C_{3h}}$$

$$\frac{1 \triangle + 1 \text{ Z}}{C_{3i}}$$

$$\frac{1 \triangle \perp 3 \emptyset}{D_3}$$

$$\frac{1 \triangle \parallel 3 \text{ SE}}{C_{3v}}$$

sehen wir nicht unmittelbar, daß alle diese Klassen der Ordnungszahl 6 entsprechen, also genau gleichviele Deckoperationen besitzen. Man hat sich vielfach (auch in der Kristallstrukturlehre) bemüht, an sich eindeutige, möglichst kurzgefaßte Symmetriesymbole aufzustellen; rechnen aber kann man nur mit expliziten Darstellungen. Wir können rechnerisch die Symmetrieeigenschaften eines Gebildes erst richtig verwerten, wenn wir alle Deckoperationen aufschreiben und auf ihre Eigenschaften prüfen. Das führt zu einer Neuformulierung der Kristallkunde, die an Beispielen erläutert sei.

Es handelt sich um die Weiterentwicklung eines Vorschlages von G. PÓLYA. Die Symmetrieeoperationen werden in Zyklen zerlegt, wobei der Zyklenzeiger n die Zahl der gleichartigen Deckoperationen angibt, die wieder zur Identität führen. f_n ist das Symbol eines Zyklus erster Art (reine Drehung) der Ordnung n . Im Gegensatz dazu sind s_n und s'_n Symbole von Zyklen zweiter Art (Drehinversion, Drehspiegelung mit den Sonderfällen Inversion und Spiegelung). Jedes s läßt sich auch als ein s' ausdrücken. Konventionell wird s' nur dann verwendet, wenn mit dem kleinsten von Null verschiedenen Drehwinkel eine Spiegelung verknüpft ist. Will man bei gleichem Zyklenzeiger f_n , s_n und s'_n nicht voneinander unterscheiden, so schreibt man F_n .

Folgendes sind die kristallographisch verwertbaren Funktionen (siehe Fig. 1):

Ordnung	F_n
1	F_1 nur als f_1 = Identität
2	F_2 f_2 = digyrische Vertauschung, s_2 spiegelbildliche, s'_2 zentrosymmetrische Vertauschung
3	F_3 f_3 = trigyrische Vertauschung
4	F_4 f_4 = tetragyrische, $s_4 = s'_4$ = tetragyroide Vertauschung
6	F_6 f_6 = hexagyrische, s_6 = inversionshexagyroide, s'_6 = spiegelhexagyroide Vertauschung

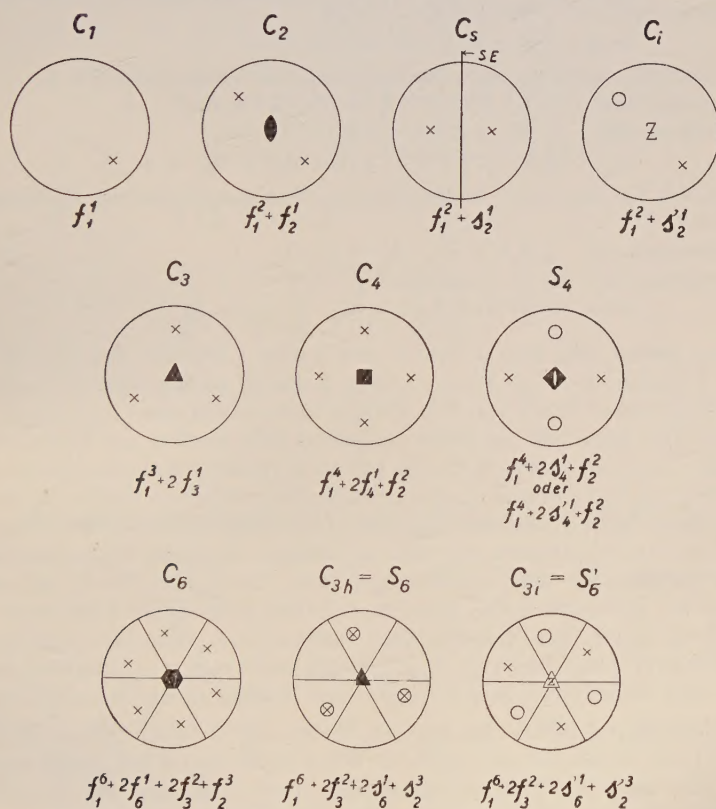


Fig. 1. Kristallographische Symmetriefunktionen.

Löst sich eine Punktmannigfaltigkeit in q gleichartige Zyklen auf, so wird F_n^q geschrieben. Es ist dann $n \cdot q$ die Zahl der in bezug auf die betreffende Operation betrachteten Punkte. Werden durch ein und dieselbe

Deckoperation die Punkte einer Punktmannigfaltigkeit in q' , q'' , $q''' \dots$ verschiedene Zyklen n' , n'' , $n''' \dots$ zerlegt, so lautet die Formel:

$$F_n^{q'} F_n^{q''} F_n^{q'''} \dots \text{ und es mu\ss die Gesamtzahl der Punkte = } n'q' + n''q'' + n'''q''' \dots \text{ sein.}$$

Die Symmetriemformel einer Punktmannigfaltigkeit ist gleich der Summe aller Zyklensymbole, dividiert durch die Ordnungszahl der Gesamtsymmetrie. Die Zahl der zu einem Symmetrieelement n^{ter} Ordnung geh\u00f6rigen Einzelglieder ist immer gleich. Drei Beispiele m\u00f6gen das Vorgehen veranschaulichen:

1. Symmetrie C_{4v} der Ordnung 8, allgemeine Punktlage (Fig. 2):

$$\text{Symmetriemformel} = \frac{1}{8} \{ f_1^8 + 2 f_4^2 + f_2^4 + 2 s_2^4 + 2 s_2^4 \}$$

$$\text{Zusammengefa\ss t} = \frac{1}{8} \{ F_1^8 + 2 F_4^2 + 5 F_2^4 \}$$

$$\text{es ist } \frac{1}{8} \{ 8 + 2 \cdot 8 + 5 \cdot 8 \} = 8$$

2. Symmetrie C_{4v} der Ordnung 8, Punktlage auf einer Spiegelebene (Fig. 3):

$$\text{Symmetriemformel} = \frac{1}{8} \{ f_1^4 + 2 f_4^1 + f_2^2 + 2 s_1^2 s_2^1 + 2 s_2^2 \}$$

$$\text{Zusammengefa\ss t} = \frac{1}{8} \{ F_1^4 + 2 F_4^1 + 3 F_2^2 + 2 F_1^2 F_2^1 \}$$

$$\text{es ist } \frac{1}{8} \{ 4 + 2 \cdot 4 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 2 (2 + 2) \} = 4$$

3. Symmetrie C_{2v} der ebenen Anthracenformel. Symmetriemformel der H-Atomstellen (Fig. 4):

$$\text{Symmetriemformel} = \frac{1}{4} \{ f_1^{10} + f_2^5 + s_2^5 + s_1^2 s_2^4 \}$$

$$\text{Zusammengefa\ss t} = \frac{1}{4} \{ F_1^{10} + 2 F_2^5 + F_1^2 F_2^4 \}$$

$$\text{es ist } \frac{1}{4} \{ 10 + 2 \cdot 2 \cdot 5 + (2 + 2 \cdot 4) \} = 10$$

Man denke sich nun 1 oder 2 oder 3 oder 4 Punkte der Fig. 2, bzw. 1 oder 2 Punkte der Fig. 3 bzw. 1 oder 2 oder 3 oder 4 oder 5 Punkte der Fig. 4 substituiert durch von den \u00fcbigen unterscheidbare (z. B. durch rote) Punkte. (Wir brauchen bei dieser einfachen Substitution nur bis zur H\u00e4lfte der Gesamtzahl zu gehen, weil sich bei noch gr\u00f6\u00dferer Substitution nur eine Vertauschung von roten und schwarzen Punkten ergeben w\u00fcrde, im \u00fcbigen aber symmetrische Resultate entstehen.) Es stellt sich dann die Frage, wie viele Substitutionsisomere gibt es jeweilen, die durch Deckoperationen, wie sie urspr\u00fcnglich der Punktconfiguration zukommen, nicht ineinander \u00fcberf\u00fchrbar sind (also in den genannten F\u00e4llen nicht durch Drehungen oder Spiegelungen an den urspr\u00fcnglich vorhandenen Symmetrieelementen). Diese Frage ist jetzt durch die Symmetriemformeln rein mathematisch l\u00f6sbar. Jedes Glied liefert einen genau angebbaren Beitrag an die Mannigfaltigkeit.

Gehen wir vom Falle der Fig. 4 (Anthracen, substituierbare H-Atome von CH) aus, wobei die 10 Punkte in 8 x-Punkte und 2 y-Punkte zerfallen sollen, also statt x^{10} geschrieben werden mu\ss $x^8 y^2$. Aus den Regeln der Kombinatorik folgt, da\ss zun\u00e4chst (ohne Ber\u00fccksichtigung der Symmetrie)

$$f_1^{10} \text{ den Anteil } \frac{10!}{8! 2!} = 45 \text{ liefert. Betrachten wir nun Zusammengeh\u00f6rig-}$$

keiten nach f_2^5 oder s_2^5 , so handelt es sich in beiden F\u00e4llen um f\u00fcnf Zweiergruppen, die aber alle voneinander verschieden sein k\u00f6nnen. Man k\u00f6nnte das schreiben: $x'_2 1$, $x''_2 1$, $x'''_2 1$, $x''''_2 1$, $y_2 1$.



$$1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 4, 1' \rightarrow 1', 2' \rightarrow 2', 3' \rightarrow 3', 4' \rightarrow 4' = f_1^8$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \\ 1' \rightarrow 2' \rightarrow 3' \rightarrow 4' \end{array} \right\} = f_4^2 \quad \left. \begin{array}{l} 1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \\ 1' \rightarrow 4' \rightarrow 3' \rightarrow 2' \end{array} \right\} = f_2^2$$

$$1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 4, 1' \rightarrow 3', 2' \rightarrow 4' = f_2^4$$

$$1 \rightarrow 1', 3' \rightarrow 3, 2' \rightarrow 4, 2 \rightarrow 4' = \Delta_2^4 \quad 1 \rightarrow 3', 1' \rightarrow 3, 2' \rightarrow 2, 4 \rightarrow 4' = \Delta_2^4$$

$$1 \rightarrow 2', 1' \rightarrow 2, 4 \rightarrow 3', 4' \rightarrow 3 = \Delta_2^4 \quad 1 \rightarrow 4', 1' \rightarrow 4, 2' \rightarrow 3, 2 \rightarrow 3' = \Delta_2^4$$

$$\text{Gesamtsymmetrieformel} = 1/8 \left\{ f_1^8 + 2f_4^2 + f_2^4 + 2\Delta_2^4 + 2\Delta_2^4 \right\}$$



$$1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 4 = f_1^4$$

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \text{ und } 1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 = 2f_4^1$$

$$1 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 4 = f_2^2$$

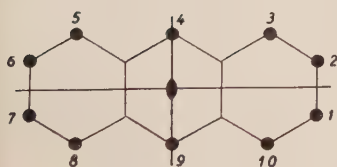
$$1 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 3, 2 \rightarrow 4 = \Delta_2^2 \Delta_2^1$$

$$2 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 4, 3 \rightarrow 1 = \Delta_2^1 \Delta_2^1$$

$$1 \rightarrow 4, 2 \rightarrow 3 = \Delta_2^2$$

$$1 \rightarrow 2, 4 \rightarrow 3 = \Delta_2^2$$

$$\text{Gesamtsymmetrieformel} = 1/4 \left\{ f_1^4 + 2f_4^1 + f_2^2 + 2\Delta_2^1 \Delta_2^1 + 2\Delta_2^2 \right\}$$



$$1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 4, 5 \rightarrow 5, 6 \rightarrow 6, 7 \rightarrow 7, 8 \rightarrow 8, 9 \rightarrow 9, 10 \rightarrow 10 = f_1^{10}$$

$$1 \rightarrow 6, 2 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 8, 4 \rightarrow 9, 5 \rightarrow 10 = f_2^5$$

$$1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 10, 4 \rightarrow 9, 5 \rightarrow 8, 6 \rightarrow 7 = \Delta_2^5$$

$$4 \rightarrow 4, 9 \rightarrow 9, 1 \rightarrow 7, 2 \rightarrow 6, 3 \rightarrow 5, 8 \rightarrow 10 = \Delta_2^2 \Delta_2^4$$

$$\text{Gesamtsymmetrieformel} = 1/4 \left\{ f_1^{10} + f_2^5 + \Delta_2^5 + \Delta_2^2 \Delta_2^4 \right\}$$

Fig. 2—4. Beispiele für Symmetrieformeln.

In $x^8 y^2$ besteht jedoch die Beziehung $x' = x'' = x''' = x''''$, das heißt vier Zweierzyklen sind untereinander gleich, also kommen für f_2^5 und s_2^5 nicht $5!$ Möglichkeiten hinzu, sondern je nur $\frac{5!}{4!}$, also zweimal je 5 Fälle.

Für das Glied $s_1^2 s_2^4$ gibt es zwei Möglichkeiten der Aufteilung, nämlich in

$$\begin{array}{l} x'_1 x''_1, \quad x'''_1{}^2, \quad x''''_1{}^2, \quad x''''_1{}^2, \quad y_1^2 \\ \text{oder } y'_1 y''_1, \quad x'_1{}^2, \quad x''_1{}^2, \quad x'''_1{}^2, \quad x''''_1{}^2. \end{array}$$

Im ersten Falle bestehen folgende Gleichungen: $x' = x''$, ferner $x''' = x'''' = x''''$; im zweiten Falle $y' = y''$, ferner $x' = x'' = x''' = x''''$. Somit ist die Zahl der Möglichkeiten:

$$\text{in Fall 1: } \frac{2! 4!}{2! 3!} = 4,$$

$$\text{im Falle 2: } \frac{2! 4!}{2! 4!} = 1.$$

Die Gesamtzahl verschiedener Fälle ohne Berücksichtigung der durch die Grundsymmetrie ineinander überführbaren, ist somit $45 + 5 + 5 + 4 + 1 = 60$. Da die Grundsymmetrie die Ordnung 4 hat, ist das Schlußresultat $\frac{60}{4} = 15$ Isomere, die nicht durch Drehungen oder Spiegelungen, wie sie der Ausgangskonfiguration zukommen, auseinander hervorgehen.

Betrachten wir die gleiche Ausgangsformel, jedoch statt x^{10} bei dreierlei Punktarten $x^6 y^3 z^1$, so liefern die Einzelglieder der Formeln folgende Beiträge: $f_1^{10} = \frac{10!}{6! 3! 1!} = 840$. s_2^5 und f_2^5 liefern keine Beiträge, da diese

Symmetrieoperationen nur mit Aufteilungen in lauter Zweipunktner vereinbar sind. $s_1^2 s_2^4$ aber kann geschrieben werden $y z | y^2 x^2 x^2 x^2$, die Zahl der Möglichkeiten $2! 4!$ muß somit durch $3!$ dividiert werden, da drei Zweipunktner gleich sind, die an sich verschieden sein könnten. Das ergibt $\frac{2! 4!}{3!} = 8$. Somit muß es für diese Substitution $\frac{840 + 8}{4}$ verschiedene Iso-

mere geben, die sich nicht durch die Deckoperationen der Grundkonfiguration ineinander überführen lassen, das sind 212.

Diese zwei Beispiele mögen genügen, da anderorts die generellen Formulierungen mitgeteilt wurden. Es werden enantiomorphe Formen stets als verschiedene gezählt, wenn der Grundkonfiguration Operationen zweiter Art fehlen. Durch Berechnungen ist jeweilen auch feststellbar, welcher Art die Restsymmetrien der Substitutionsisomeren sind. So würde für Anthracen z. B. folgen: (l—r = SE links rechts, o—u = SE oben — unten):

Substitution	Zahl der Fälle, in denen die im Titel stehenden Restsymmetrien auftreten:					Totalzahl d. Fälle
	C_{2v}	C_2	$C_s^{(l-r)}$	$C_s^{(o-u)}$	C_1	
$x^8 y^2$	1	2	2	2	8	15
$x^6 y^3 z$	—	—	—	4	208	212
$x^6 y^2 z^2$	—	10	10	10	300	330
$x^2 y^2 z^2 u^2 v^2$	—	60	60	60	28 260	28 440

Die Berechnung der Substitutionsisomeren ist für Molekülverbindungen sehr wichtig, hat aber auch für Probleme der beschreibenden Kristallographie Bedeutung. Mit ihr läßt sich die vergleichende Formenlehre gut veranschaulichen. Andererseits wird für den Chemiker die Notwendigkeit der Kenntnis der Symmetriellehre klar herausgearbeitet. Dazu kommt die Anwendung der Symmetrieeformeln bei der Beurteilung der Substitutionsmischkristalle, bei denen sehr oft, ohne genauere Präzisierung, nur zwischen geregelten und ungeregelten Substitutionsmischkristallen unterschieden wird.

Zunächst gilt es, möglichst genau den völlig ungeregelten Mischkristall zu definieren (sogenannte rein statistische Verteilung der diadochen Bestandteile). Die diadochen Teilchen seien A (conc. x), B (conc. y), C (conc. z), D, wobei $x + y + z + \dots = 1$ gesetzt wird. Dann bedeutet unregelmäßige Verteilung von A, B, C, D . . . im Gitter (ins Unendliche reichend gedacht), daß die Wahrscheinlichkeit, an einer bestimmten Stelle A, B, C . . zu finden, respektive gegeben ist durch x , y , z .

Mehr Interesse bietet die Beantwortung der Frage, welches die Wahrscheinlichkeit ist, ein bestimmtes Umgebungsbild (Nachbarschaftsbild) um ein A (oder B oder C usw.) erster Sphäre zu finden. Wir gehen vom Wolframgitter A_8 entsprechend A/A_8 (kubisch innenzentriert) aus und stellen um ein A die verschiedenen Umgebungsbilder erster Sphäre auf, bei teilweiser Substitution des A durch B (binärer Mischkristall). Bei gegebenem Gitter müssen wir uns jetzt die Lagen fixiert denken, da einzelne Motive nicht für sich selbständig gedreht oder gespiegelt werden können. Somit haben wir sofort für die acht Umgebungsbilder um ein A folgende neun Gesamtmöglichkeiten mit ihren unterscheidbaren Substitutionsfällen:

$$\frac{A/A_8}{8!} = 1 \quad \frac{A/A_7 B_1}{8!} = 8 \quad \frac{A/A_6 B_2}{8!} = 28 \quad \frac{A/A_5 B_3}{8!} = 56 \quad \frac{A/A_4 B_4}{8!} = 70$$

Zugleich für A/B_8 $A/A_1 B_7$ $A/A_2 B_6$ $A/A_3 B_5$

Für die ersten drei Koordinationsschemen sind alle $1 + 8 + 28$ Fälle in Fig. 5 gezeichnet, für die 2 letzten nur die verschiedenen Typen, wobei die Anzahl der in Betracht zu ziehenden Stellungsunterschiede bei den Figuren vermerkt ist. Es ist für $A/A_5 B_3$ die Summe $24 + 24 + 8 = 56$ und für $A/A_4 B_4$ die Summe $2 + 6 + 24 + 8 + 24 + 6 = 70$.

Nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung erhält man folgende Gesamtgleichung für einen binären Mischkristall vom Wolframtypus, wobei stets $y = 1 - x$ ist und x sich auf die Konzentration von A, y auf diejenige von B bezieht.

$$1 x^8 + 8 x^7 y^1 + 28 x^6 y^2 + 56 x^5 y^3 + 70 x^4 y^4 + 56 x^3 y^5 + 28 x^2 y^6 + 8 x^1 y^7 + 1 y^8 = 1.$$

Alles bezieht sich auf das Umgebungsbild erster Sphäre von A, und die Einzelglieder ergeben bei gegebenem x die Wahrscheinlichkeiten p , um ein A das Koordinationsschema A und B zu finden, das den Exponenten von x (Zahl der A) und den Exponenten von y (Zahl der B) entspricht.

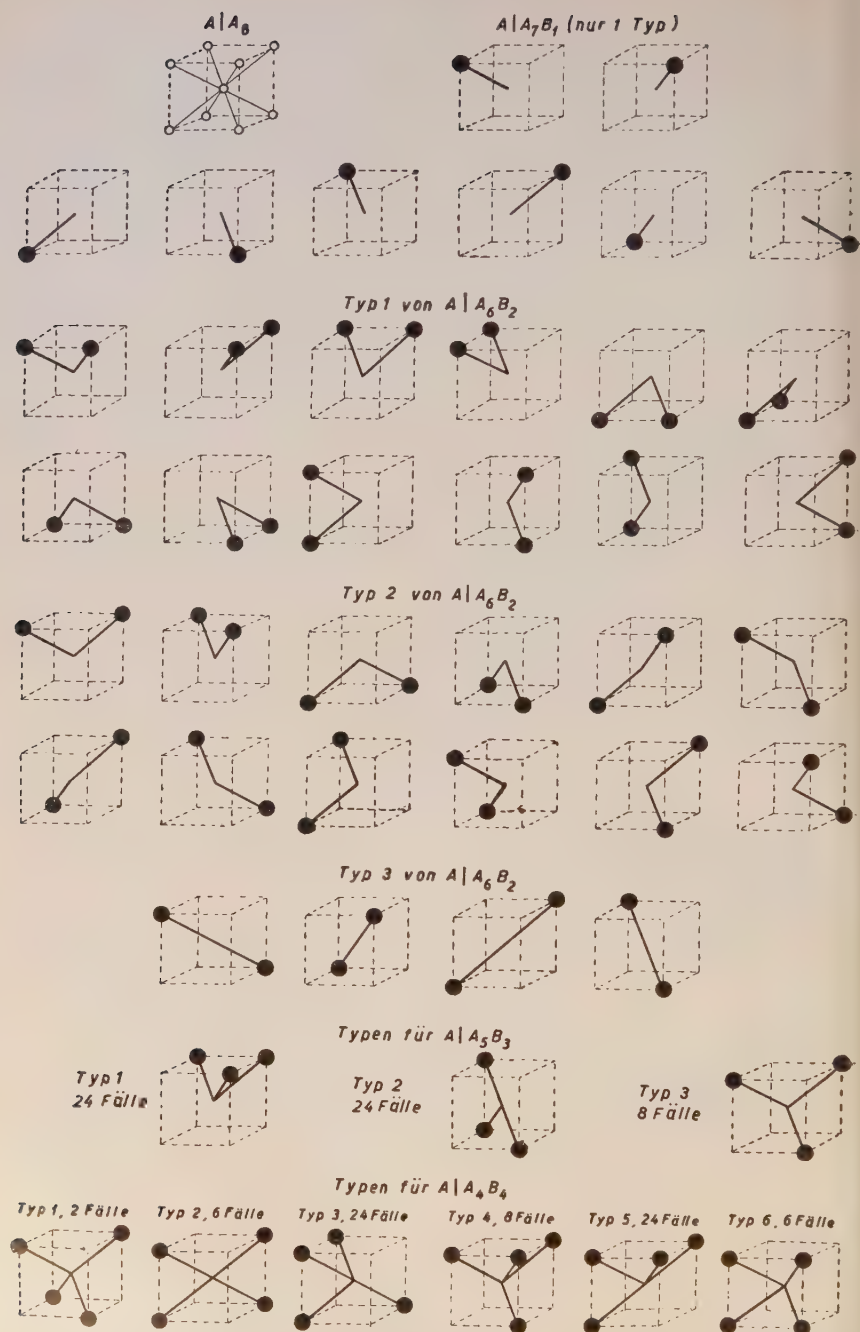


Fig. 5. Koordinationstypen bei Wolframstruktur um A mit O bis 4 B. Es ist B durch ausgefüllten Kreis gekennzeichnet.

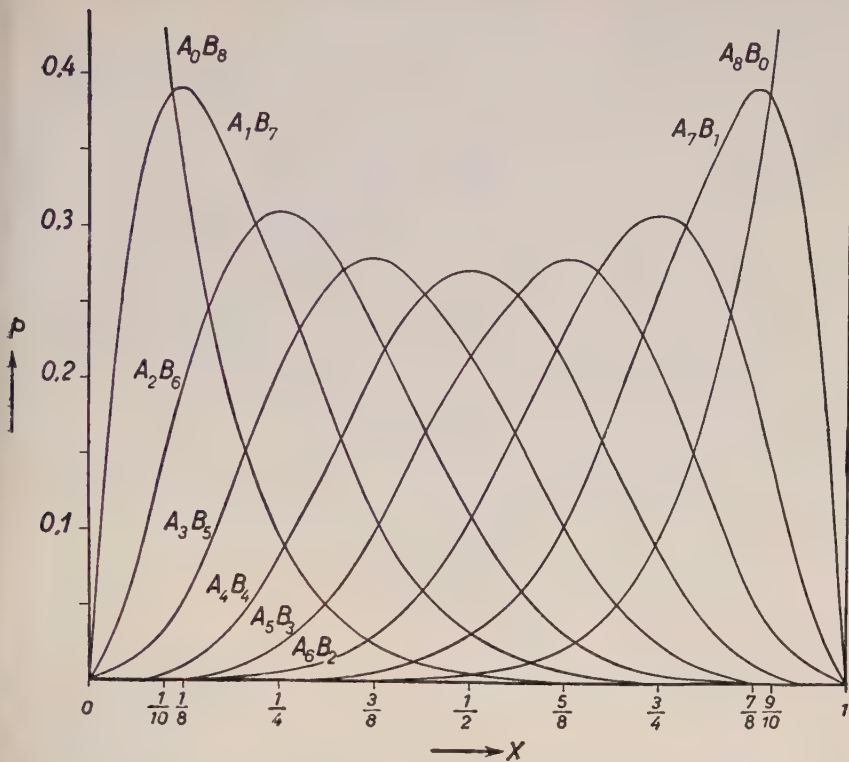


Fig. 6. Wahrscheinlichkeit p , daß ein A von nA und mB umgeben ist, in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration x von A (ausgedrückt in Bruchteilen von 1).

Fig. 6 ergibt die graphische Lösung, aus der z. B. hervorgeht, daß bei der Konzentration $x = 0,25$ $y = 0,75$ die Wahrscheinlichkeiten, um ein A in erster Sphäre nA und $(8 - n)B$ zu finden, durch folgende Zahlen gegeben sind:

8 A, 0 B	7 A, 1 B	6 A, 2 B	5 A, 3 B	4 A, 4 B	3 A, 5 B	2 A, 6 B
$1,53 \cdot 10^{-5}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	0,0038	0,0231	0,0865	0,2076	0,3115
		1 A, 7 B	0 A, 8 B			
		0,2670	0,1001			

Ein völlig unregelmäßiger Mischkristall, der 25 % A und 75 % B enthält, hat somit für das diesen Zahlen entsprechende Koordinationsschema 2 A 6 B um ein A nur die Wahrscheinlichkeit 0,3115, in über 68 % der Fälle herrschen andere Koordinationsverhältnisse. Bei $x = 0,5$ könnte z. B. bei einem völlig geordneten Kristall sowohl um A wie um B das Tetraederschema vom Typ 4 von $A_4 B_4$ überall vorhanden sein und ein hochsymmetrisches sogenanntes Doppeldiamantgitter bilden. Bei völlig unregelmäßiger Struktur kommt allen 70 Fällen von $A_4 B_4$ bei dieser Konzentration nur die Wahrscheinlichkeit $p = 0,2734$ zu. Man kann daraus schon einigermaßen ab-

schätzen, mit welcher Intensität sich der Platzwechsel abspielen muß, soll aus unregelter Struktur ein Doppeldiamantgitter entstehen. Beim Verhältnis $A : B = 1 : 1$ gibt es aber noch einen anderen geregelten, sehr hochsymmetrischen Fall der Substitution, nämlich den CsCl-Typus: Alle A in Würfecken, alle B in den Zentren dieser A-Würfel. Hier sind nur zwei Koordinationsschemen erster Sphäre vorhanden: A/B_8 und B/A_8 . Die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens dieser zwei Fälle ist für das pauschale Verhältnis $A : B = 1 : 1$ je nur 0,0039. Man kann diesen geregelten Fall auch dadurch charakterisieren, daß man sagt: im Schema, das nur die kürzesten Bindungsrichtungen enthält, treten sowohl A wie B als Einpunktnr isoliert auf, denn sie sind immer in erster Sphäre von 8 Teilchen der anderen Art umgeben. Andererseits gibt es noch weitere geregelte Strukturen $A : B = 1 : 1$, in denen z. B. senkrecht zu einer Trigyre oder Digyre als Nebenachse stets Netzebenen, die nur A enthalten, mit Netzebenen, die nur B enthalten, wechseln. Im Falle des Schichtwechsels senkrecht zu den Digyren sind in einer Schicht unendlich viele Punkte durch kürzeste Bindungsrichtungen miteinander verbunden. Nennen wir nun allgemein die Komplexe von einerlei Punkten, die alle über kürzeste Bindungsrichtungen miteinander verbunden sind, zusammenhängende Teilgraphen oder Komplexe (erster Sphäre), so läßt sich (siehe darüber auch Arbeiten von W. G. SCHLECHT) die Wahrscheinlichkeit ω_n berechnen, die bei völlig unregelter Substitution einem A-Teilchen (oder B-Teilchen) zukommt, einem zusammenhängenden Teilgraphen von n gleichen Teilchen anzugehören.

Bei endlichem n (in abgeschlossenen, zusammenhängenden Teilgraphen) ist die Berechnung relativ einfach. Jedem dieser Teilgraphen, der eine bestimmte Zahl n zusammenhängender A-Teilchen enthält, kommt eine bestimmte Zahl q der Strecken zu, die A-Teilchen verbinden, und eine bestimmte Zahl von Strecken i der ersten Sphären, die von diesen A-Teilchen zu B-Teilchen führen, also den Komplex isolieren und abschließen. Kennt man diese beiden Zahlen, so kann man für einen bestimmten Komplex von n-Teilchen bei völlig unregelter Struktur die Wahrscheinlichkeit ω_n ausrechnen, die einem Teilchen A zukommt, einem solchen Komplex anzugehören. Man muß dann noch wissen, wie viele verschiedene Fälle (Z) solcher Komplexe für ein gegebenes n bei gegebener Struktur möglich sind. Ein einziges Beispiel diene zur Illustration.

Wie viele prinzipiell verschiedene Typen gibt es bei Wolframstruktur für Komplexe von 1 oder 2 oder 3 oder 4 Teilchen, die in sich in erster Sphäre zusammenhängen? Näher erläutert seien die Viererkomplexe. Die Typen $4a'$, $4b'$, $4c'$ der Fig. 7 enthalten einen Zentralpunkt, von dem 3 Trigyre-richtungen ausstrahlen. q ist = 3. Die Winkel zwischen verschiedenen Trigyre-richtungen können nur sein $70^\circ 31' 44''$ bzw. das Supplement $109^\circ 28' 16''$ oder 180° . In den Figuren sind den Winkeln die Cosinuswerte $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$ bzw. $\bar{1}$ zur Kennzeichnung beigeschrieben. Die Typen $4a$ bis $4g_1$ der Fig. 7 enthalten Punkte mit nur zwei Koordinationsrichtungen, die zu anderen gleichartigen Punkten führen. $4a$, $4b$, $4c$, $4d$, $4e$, $4f$, $4g$ sind offene Graphen, d. h. zwei Endpunkte besitzen nur eine mit gleichartigen Teilchen abgesättigte Strecke. $4f_1$ und $4g_1$ sind geschlossene Graphen, d. h. von jedem

Typus	1	2	3a	3b	3c
$Z =$	1	4	12	12	4
$Zn =$	1	8	36	36	12
$i =$	8	14	17	19	20

Typus	$4a'$	=	$4a'$	$4b'$	$4c'$
		=			
$Z =$			24	8	24
$Zn =$			96	32	96
$i =$			20	23	22

Typus	$4a$	$4b$	$4c$	$4d + 4e$
$Z =$	$1 \cdot 4$	$24 = 6 \cdot 4$	$24 = 6 \cdot 4$	$36 = 9 \cdot 4$
$Zn =$	16	96	96	144
$i =$	26	25	25	24

Typus	$4f + 4f,$	$4g + 4g,$
$Z =$	$12 = 3 \cdot 4$	$6 = 6 \cdot 1$
$Zn =$	72	216
$i =$	20	20

Fig. 7. Schematische Skizzen von Teilgraphen bei Wolframstruktur mit 1 bis 4 in erster Sphäre zusammenhängenden Teilchen.

Teilchen strahlen zu gleichen Teilchen zwei kürzeste Bindungsrichtungen aus. Will man die Wahrscheinlichkeit finden, daß ein Teilchen A, bei gegebener Konzentration von $A = x$ und von $B = y = 1 - x$, einem Komplex von n Teilchen angehört, so müssen die verschiedenen Fälle Z mit gleichen i -Zahlen aufgesucht werden. Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen A (über das man somit bereits verfügt hat) Teil eines solchen Komplexes ist, gibt das Produkt aus $Z \cdot x^{n-1} \cdot y^i$ Auskunft. Dieses Produkt muß zudem mit der Zahl n (hier = 4) multipliziert werden, da man ja irgendeines der n Teilchen betrachten kann.

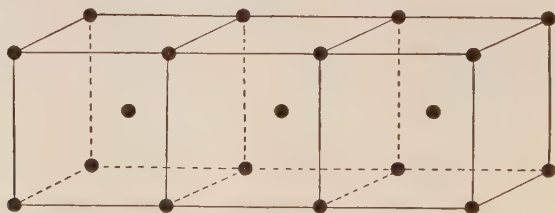
Die Figuren 7 und 8 geben über Komplexe von A in Wolframmischkristallen A, B mit $n = 1, 2, 3, 4$ Auskunft, sowie für einen Sonderfall eines größeren Komplexes. Bei der Konzentration x von $A = \frac{1}{8}$ (also $y = \frac{7}{8}$) würden z. B. folgende Werte resultieren:

ω_1	ω_2	ω_3	ω^4
0,3436	0,1542	0,1156	0,0856

Es wären bereits mit der Wahrscheinlichkeit 0,3 Zugehörigkeiten zu Komplexen mit mehr als 4 zusammenhängenden Teilchen A zu erwarten. Der in Fig. 8 angegebene Großkomplex von 19 Teilchen in bestimmter Stellung besitzt in diesem Sinn allerdings nur eine Wahrscheinlichkeit $\omega'_{19} = 19 \cdot x^{18} y^{42}$, z. B. resultiert für $x = \frac{1}{8}$ der Wert $\omega'_{19} = 3,877 \cdot 10^{-18}$.

Ist damit nach verschiedenen Gesichtspunkten die völlig unregelmäßige Mischkristallstruktur in Form von Wahrscheinlichkeitsaussagen charakterisiert, so gilt, daß bereits irgendeine Regelung vorhanden ist, wenn andere als die berechneten Wahrscheinlichkeiten gefunden werden. Unter diesen sind besonders ausgezeichnet diejenigen, welche bei stöchiometrischen Verhältnissen (oder in der Nähe derselben) überwiegend eine bestimmte gesetzmäßige Verteilung erkennen lassen.

Nehmen wir beispielsweise für das Grundschemata der Wolframstruktur das Verteilungsschema 1 : 1 zwischen A und B an, so sind bereits zwei hochsymmetrische Strukturen, der Doppeldiamantgittertyp und die CsCl-Struktur, erwähnt worden; es gibt aber noch viele andere relativ hochsymmetrische Regelungen. So würde man als gut geregelt auch irgendeine Struktur bezeichnen, in welcher um sehr viele A immer 4 A und 4 B in erster Sphäre gruppiert sind, das stöchiometrische Verhältnis sich somit bereits in kleinem



ω'_{19} für obenstehende Kette bestimmter Position

$$\omega'_{19} = 19 x^{18} y^{42}$$

Fig. 8. Teilgraph mit 19 Teilchen bei Wolframstruktur.

Bereich zu verwirklichen sucht. Schon in Fig. 5 ist angegeben worden, daß sich 7 derartige Typen unterscheiden lassen, bei denen um ein A sowohl 4 A wie 4 B gruppiert sind, und daraus resultieren der Stellung nach $\frac{8}{4!4!} = 70$ verschiedene Einzelfälle. Man kann versuchen, durch Mischung dieser Fälle größere Bereiche aufzubauen, in denen dann stets um ein A jeweilen 4 A und 4 B auftreten, was einer sehr guten Regelung entsprechen würde. Diese Erscheinung ist z. B. sehr wichtig für den variablen Aufbau sogenannter Doppelsalze wie z. B. $(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$. Die üblicherweise für Dolomit angenommene Struktur ist, wie sich leicht zeigen läßt, nur einer von vielen Fällen möglicher Regelungen, derart, daß um jedes CO_3 jeweilen 3 Mg und 3 Ca in erster Sphäre gebunden sind. Diese Mannigfaltigkeit macht die Variabilität im Verhalten sowohl von Mischkristallen gleicher Pauschalzusammensetzung als auch der sogenannten Doppelsalze verständlich, und es wird zu einer der Aufgaben der Kristallchemie, die Korrelationen zwischen Eigenschaften und Strukturvarianten herzustellen.

Man hat nicht selten den Betrachtungen, wie wir sie bis jetzt durchführten, den Vorwurf gemacht, sie trügen der Wirklichkeit deshalb nicht Rechnung, weil ja nur eine starre Teilchenanordnung in Betracht gezogen wird. Nun, jeder, der mit diesen Vorstellungen arbeitet, weiß, daß das Strukturbild absichtlich zunächst in diesem Sinne vereinfacht wurde, indem gewissermaßen nur Schwingungszentren, statistisch wahrnehmbare Abstandsverhältnisse und in statistischem Sinne vorhandene Symmetrieverhältnisse zur Darstellung gelangten. Die gesamte Entwicklung der molekularen und kristallinen Stereochemie zeigt, daß damit bereits ein Teil der Aufbaugesetze erfaßt werden kann und auch Resonanz zwischen verschiedenen Varianten manche Übergangsglieder zu erklären vermag.

Nun ist es aber vollständig falsch, zu vermuten, daß die Symmetriellehre nicht auch in Bewegung befindliche Teilchensysteme charakterisieren könne, ja sie hat seit 1920 eigentlich den größten Triumph in der Molekül- und Kristallspektroskopie gefeiert, d. h. bei der Erklärung der Spektren auf Grund des Bewegungsmechanismus eines Teilchenverbandes.

Ein wichtiger Satz morphologischer Wissenschaften ist der Erhaltungssatz der Symmetrie. Kommt einem Zustand eine gewisse Symmetrie zu und erfolgen Bedingungsänderungen im isotropen Feld, so gehen die Deformationen in einem gewissen Bereich so vor sich, daß die Symmetrie erhalten bleibt. Ich weiß nicht, ob dieser (meiner Meinung nach grundlegende) Satz sich irgendwo bereits scharf formuliert vorfindet, und doch müßte ohne seine Gültigkeit die Sprache der Wissenschaft eine ganz andere sein. Nur so ist es uns möglich, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken von der gleichen Kristallart (z. B. dem rhomboedrisch-enantiomorphen Quarz) oder der gleichen Verbindung (z. B. der Maleinsäure oder der Fumarsäure) zu sprechen. Und nur wenn man annimmt, daß der Typus der Schwingungen der Teilchen einer Verbindung, welcher in Ruhelage eine gewisse Grundsymmetrie zukommt, durch diese Symmetrie bestimmt wird, sind Abzähl- und Auswahlregeln zur Deutung der spektroskopischen Erscheinungen möglich.

Die mit einer Grundsymmetrie verträglichen Schwingungsbilder, vereinigt zu bestimmten Typen, Rassen oder Schwingungsklassen, ergeben sich durch Zusatzbedingungen in analoger Art wie die zu einer phänomenologischen Kristallklasse gehörigen Raumsysteme.

Von diesem Standpunkte aus lautet die Frage: Welches sind die mit einer Grundsymmetrie verträglichen Schwingungsklassen, und auch diese Frage ist mit Hilfe der Zyklenformeln rasch und eindeutig lösbar. Wir können uns auf den Fall der sogenannten Normalschwingungen beschränken. Ersetzen wir zunächst das Teilchensystem durch ein Punktsystem, so müssen wir, um den Schwingungsmöglichkeiten gerecht zu werden, die Punkte mit Schwingungsvektoren versehen. In der Grundsymmetrie müssen die Schwingungsvektoren gleichwertiger Punkte den gleichwertigen Richtungen entsprechen. Wir tragen der Beweglichkeit und zeitlichen Veränderlichkeit des Punktsystemes dadurch Rechnung, daß wir annehmen, irgendeine dieser gleichwertigen Vektorenrichtungen könne jedem der gleichwertigen Punkte zukommen, die Gesamtsymmetrie im Schwingungszustande bleibe indessen nur dann gewahrt, wenn das Schwingungsbild für einen gegebenen Zustand ein derart harmonisches ist, daß nach Vollendung des zu einer Deckoperation gehörigen gesamten Zyklus sich wieder die Identität einstellt. Für Zweierzyklen (Drehung um 180° , Spiegelung, Inversion) gibt es nur zwei gleichwertige Richtungen (Richtung und Gegenrichtung). Wir gehen von der Grundsymmetrie starr gedachter Konfigurationen aus und charakterisieren eine Schwingungsrichtung, die mit derjenigen der Grundsymmetrie einen Winkel φ bildet, durch den \cos dieses Winkels. Fügen sich die Schwingungsvektoren beider Punkte dem Bild der Grundsymmetrie ein, ist also der Verdrehungswinkel für den Vektor des zweiten Punktes dieser Grundsymmetrie gegenüber 0° , so ist $\cos 0^\circ = 1$. Damit wird 1 zum Charakter einer solchen Schwingung. Verläuft, wie das bei Zweierzyklen einzig noch möglich ist, der zum digyrischen, spiegelbildlichen oder inversen Punkt gehörige Schwingungsvektor parallel dem des Ausgangspunktes, so hat gegenüber der Grundsymmetrie eine Verdrehung des abgeleiteten Schwingungsvektors um 180° stattgefunden, der \cos des Verdrehungswinkels, also der Charakter, ist $\cos 180^\circ = -1$. Bei n -zähligen Drehungs-, Inversions- oder Spiegelachsen sind, wie am Beispiel der drei-, vier- und sechszähligen Achsen gezeigt wird, Verdrehungen um $\frac{360^\circ}{n}$, $2 \cdot \frac{360^\circ}{n}$, ... möglich, die bei Wahrung

der Gesamtsymmetrie stets neue Zyklen bilden. Man bekommt so viele verschiedene Schwingungsbilder, als es Drehungs- und Schraubenachsen der betreffenden Zähligkeit gibt, und zwischen den Schwingungen, bei denen die Verdrehung um den gleichen Winkel, jedoch einmal im Uhrzeiger-, das andere Mal im Gegenuhrzeigersinn erfolgt, bestehen besonders enge Beziehungen, so daß man dann von einer Doppelschwingung E sprechen kann. Zwei Schwingungsbilder sind in einer E -Klasse vereinigt.

Für die in der Kristallographie gebräuchlichen Symmetrieelemente sind in den Figuren 9 bis 15, bezogen auf eine der jeweiligen drei Normalschwingungen, Schwingungsbilder gezeichnet, unter Angabe der zu den einzelnen

Gliedern der Symmetrieeformeln gehörigen Charaktere (Ch in den Figuren 9—15). Zählt man die zu einem entarteten Typus gehörigen Doppelschwingungen als eine Klasse, so erhält man folgende Tabelle:

Schwingungssystem	Schwingungsklassen	Total der Klassen
Fig. 9 $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ C_s \end{array} \right.$	C_{2A}, C_{2B}	2
	$C_{sA'}, C_{sA''}$	2
Fig. 10 $\left\{ \begin{array}{l} C_i \\ C_3 \end{array} \right.$	C_{iAg}, C_{iAu}	2
Fig. 11 C_3	C_{3A}, C_{3E}	2
Fig. 12 C_4	C_{4A}, C_{4B}, C_{4E}	3
Fig. 12 S_4	S_{4Ag}, S_{4Au}, S_{4E}	3
Fig. 13 C_6	$C_{6A}, C_{6B}, C_{6E1}, C_{6E2}$	4
Fig. 14 S'_6	$S'_{6Ag}, S'_{6Au}, S'_{6Eg}, S'_{6Eu}$	4
Fig. 15 S_6	$S_{6A'}, S_{6A''}, S_{6E'}, S_{6E''}$	4

darunter je eine
Doppelklasse E

darunter je zwei
Doppelklassen E

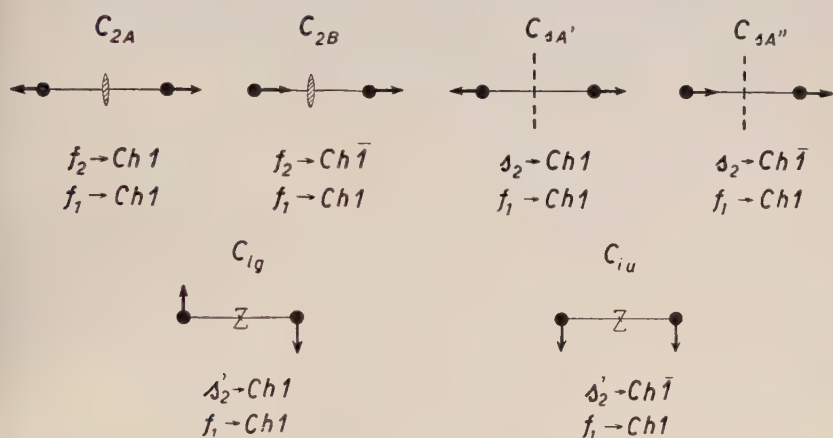


Fig. 9. Normalschwingungsbilder für Einzelsymmetrien der Ordnung 2.

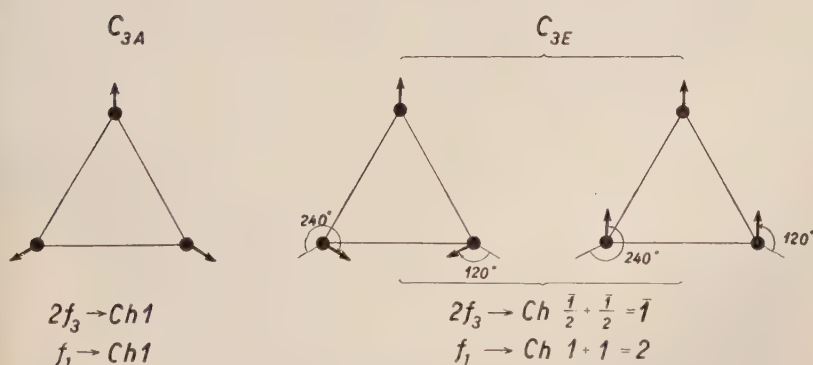


Fig. 10. Normalschwingungsbilder für trigonische Symmetrie (Ordnung 3).

So lassen sich für alle zu einer n -zähligen Achse gehörigen Schwingungssysteme die zugehörigen Schwingungsklassen mit ihren Charakterentafeln sofort angeben und aufschreiben. Sie entsprechen, wenn diese Achsensymmetrie einzig vorhanden ist, den möglichen Schwingungstypen oder den zu einer Grundsymmetrie isomorphen Schwingungsklassen. Wird die Symmetrie eines Teilchenhaufens durch eine Kombination verschiedener Symmetrieelemente bestimmt, so gibt es Symmetriesätze, welche die möglichen Charakterenkombinationen und damit auch die nun möglichen Schwingungsklassen abzuleiten gestatten, so daß für die Schwingungssysteme irgendeiner Grundsymmetrie die Charakterentafeln (d. h. die Gliederung in Schwingungsklassen) sofort aufstellbar sind. Hierbei können auch Tripel-, Quadrupel- oder Quintupelschwingungen auftreten.

In einer Tabelle (Fig. 16, S. 134), welche die Charakteren der 12 Klassen des Schwingungssystems D_{6h} zusammenfaßt, erkennt man eine Reihe solcher „Symmetriesätze“. In einfachen Klassen sind für die jetzt gleichzeitig vorhandenen Unterklassen C_6 , S'_6 , S_6 nur folgende Kombinationen möglich (f_2 und s_2 als neu entstehende Digyren und Spiegelebenen):

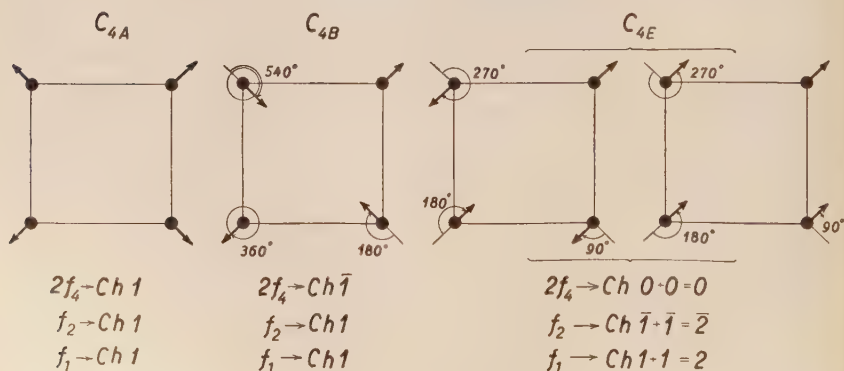
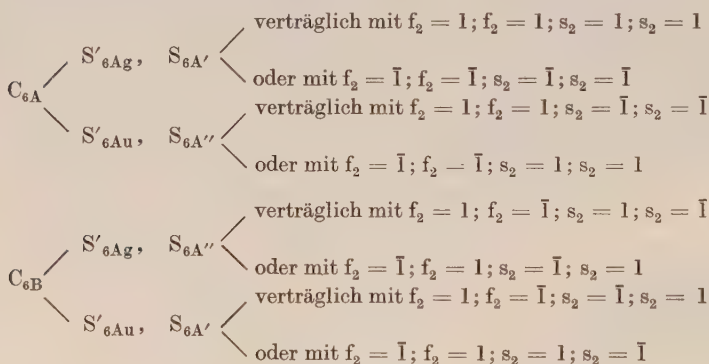


Fig. 11. Normalschwingungsbilder für tetragryrische Symmetrie (Ordnung 4).

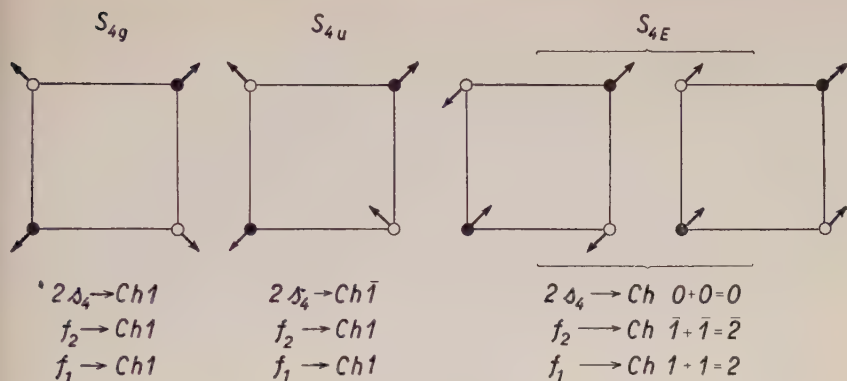


Fig. 12. Normalschwingungsbilder für tetragyroide Symmetrie (Ordnung 4).

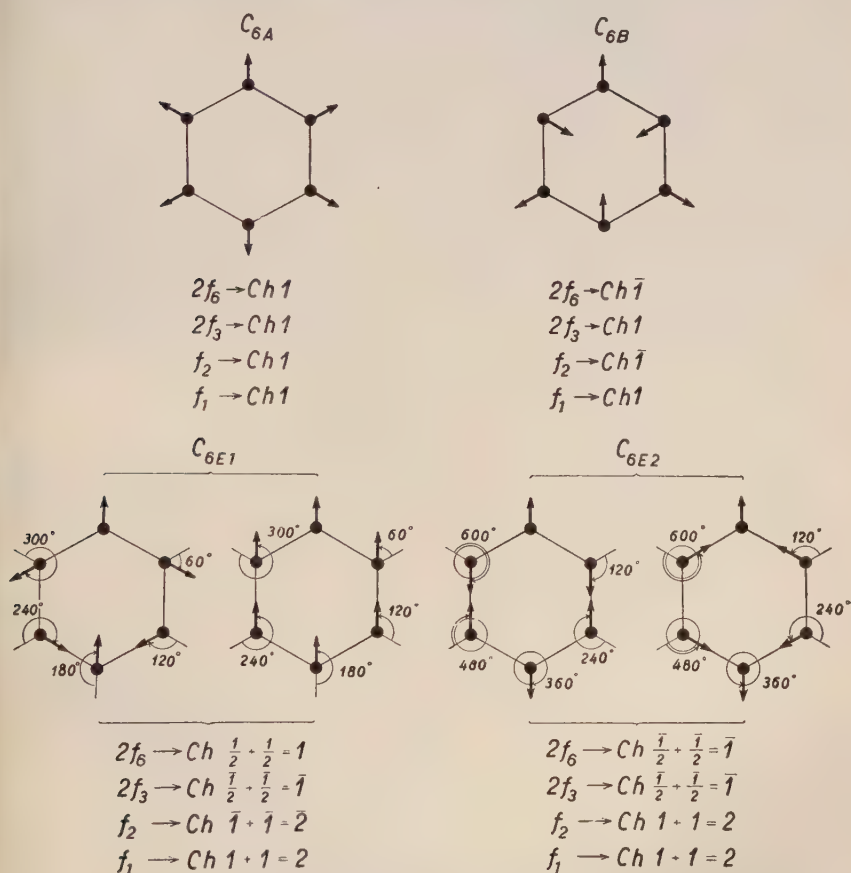


Fig. 13. Normalschwingungsbilder für hexagyrische Symmetrie (Ordnung 6).

In den E-Doppelklassen sind die Charaktere für die selbständigen Digyren und Spiegelebenen stets = 0 und es treten nur folgende Kombinationsmöglichkeiten auf:

$$C_{6E1} \begin{cases} S'_{6Eg}, S_{6E''} \\ S'_{6Eu}, S_{6E'} \end{cases} \text{ oder } C_{6E2} \begin{cases} S'_{6Eg}, S_{6E'} \\ S'_{6Eu}, S_{6E''} \end{cases}$$

So kann man diese für die Spektroskopie grundlegenden Charakterentafeln direkt erhalten; das Resultat bleibt das gleiche wie bei der komplizierten Ableitung unter Anwendung der verallgemeinerten Gruppen- und Potentialtheorie. Aber es handelt sich jetzt zugleich um eine Weiterentwicklung der Symmetriellehre des Starren und es lassen sich alle dem Kristallographen geläufigen Beziehungen auf die Symmetriellehre der Schwingungssysteme übertragen. Dazu gehört beispielsweise die Bestimmung der Freiheitsgrade, die den einzelnen Schwingungen zukommen können.

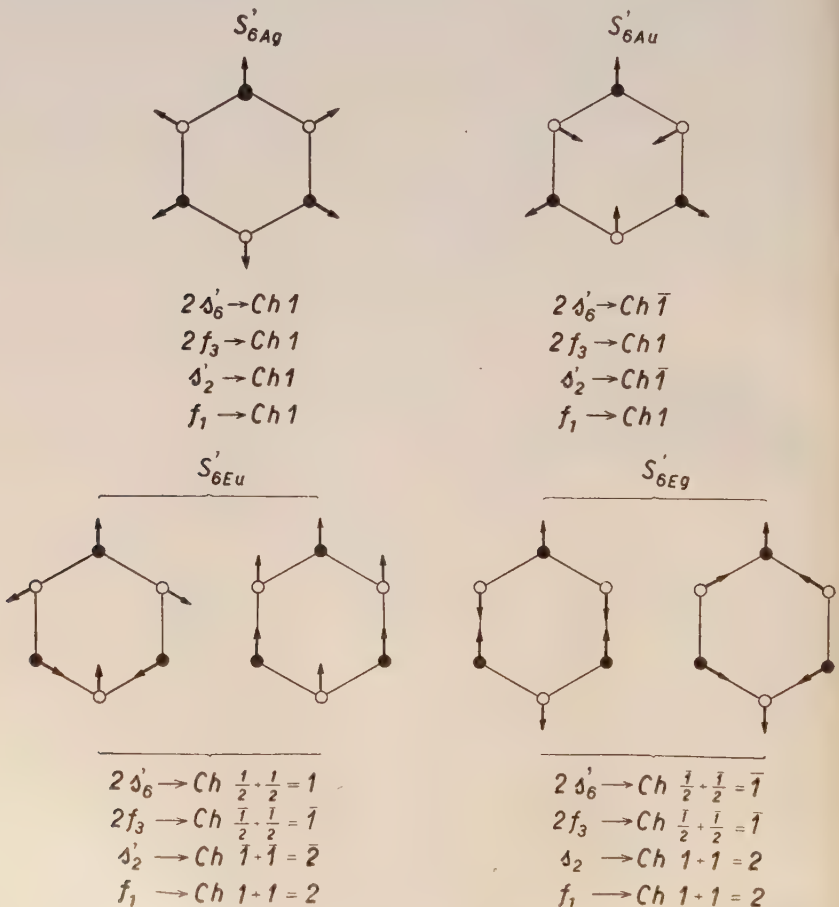


Fig. 14. Normalschwingungsbilder für $C_{3i} = S'_6$ -Symmetrie (Ordnung 6).

Vom theoretischen Standpunkte aus besonders wichtig ist das Studium der Frage, ob vieldeutige Konfigurationen an sich durch spektroskopische Untersuchungen unterscheidbar werden, etwa analog wie das in der phänomenologischen Kristallographie durch die Ätzfiguren möglich ist. Vor allem aber zeigt die Behandlung der Symmetrie von Schwingungssystemen im direkten Anschluß an die gewöhnliche Symmetriellehre die wichtige Vorarbeit, die der Kristallograph dem Physikochemiker und Physiker leisten kann. Sehr einfach lösen sich auch durch Kombination der Symmetriecharaktere mit den Charakteren, die einem physikalischen Vorgang zukommen, die mannigfachen Fragen der Kristallphysik und der für physikalische Vorgänge ableitbaren Bezugsflächen.

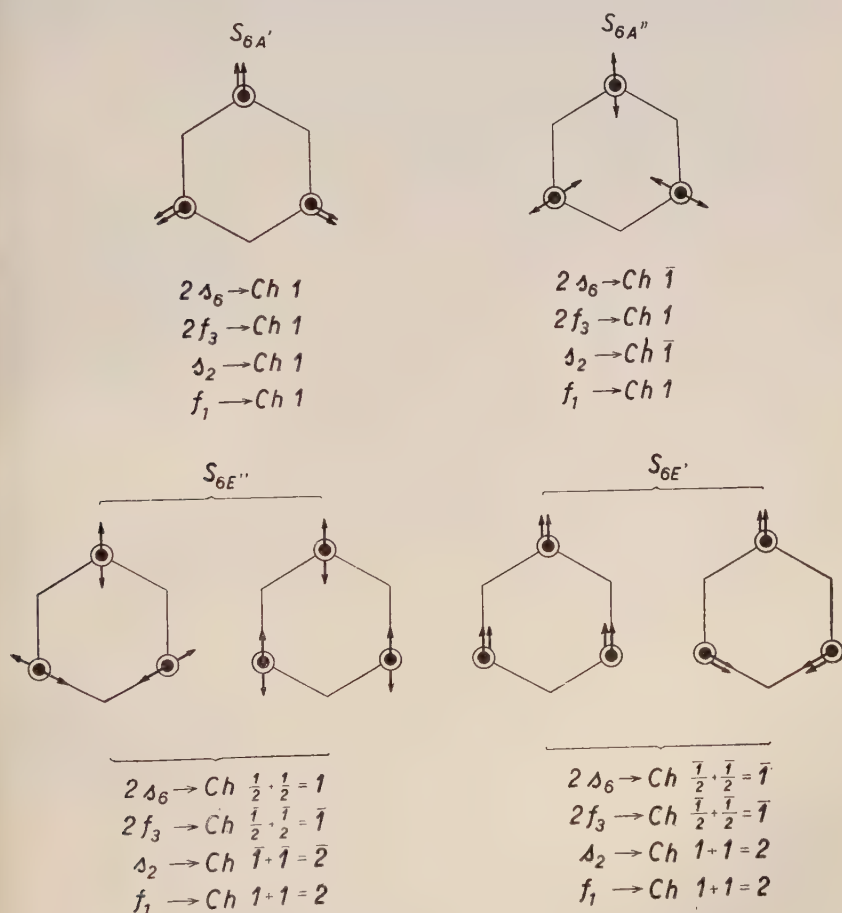


Fig. 15. Normalschwingungsbilder für $C_{3h} = S_6$ -Symmetrie (Ordnung 6).

Nebenbei gibt die Darstellung der Symmetrieverhältnisse schwingender Punktsysteme Veranlassung, die Kristallstruktursymmetriellehre neu zu fassen. Gelangt man von der Punktsymmetriellehre des starren Gebildes durch Berücksichtigung rotativer Größen und ihrer zugeordneten Charaktere zur Symmetriellehre der Schwingungssysteme, so ergeben sich ganz analog durch translative Zusatzgrößen und ihnen zugeordnete Charaktere alle einer Punktsymmetriegruppe isomorphen Raumgruppen, d. h. die mit einer Kristallklasse verträglichen Struktursymmetrien. Es ist erstaunlich, wie sich auf diese Weise zwischen den Raumgruppen neue Zusammenhänge offenbaren. Durch konsequente Anwendung dieses Prinzips wird es möglich, Auslöschungsgesetze, Strukturfaktoren und Koordinatentripel gleichwertiger Punkte der Kristallstruktur für alle 230 Raumsysteme auf wenige Grundformen zu reduzieren. Doch kann hier auf diese Erweiterung der Symmetriellehre nicht mehr näher eingegangen werden. Es war in der zur Verfügung stehenden Zeit überhaupt nur möglich, einige Anwendungen zu skizzieren.

Letzten Endes hatten die Erörterungen einer nicht sehr leichten und etwas spröden Materie nur den Zweck, darzutun, daß es völlig falsch ist, die Symmetriellehre, mit der sich zunächst der Kristallograph zu befassen hat, um die Kristallgestalten zu verstehen, als etwas Isoliertes zu behandeln oder sich gar damit zu begnügen, einige vage Vorstellungen über das Wesen der Symmetrie zu wecken. In allen Gebieten der Naturwissenschaften spielen Lösungen, die sich auf die Symmetrieprinzipien stützen, eine große Rolle.

Charakterentafeln der Klassen des Schwingungssystems D_{6h}

	f_1	$2f_6$	$2f_3$	f_2	$2d_6$	d_2	$2d_6'$	d_2'	$3f_2$	$3f_2'$	$3d_2$	$3d_2'$	Enthält
D_{6hA1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	C_{6A}, S_{6Ag}, S_{6A}'
D_{6hA2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	
D_{6hA1u}	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_{6A}, S_{6Au}, S_{6A}''$
D_{6hA2u}	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	
D_{6hB1g}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$C_{6B}, S_{6Ag}, S_{6A}''$
D_{6hB2g}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	
D_{6hB1u}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	C_{6B}, S_{6Au}, S_{6A}'
D_{6hB2u}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	
D_{6hE1g}	2	1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	1	$\bar{2}$	$\bar{1}$	2	0	0	0	0	$C_{6E1}, S_{6Eg}, S_{6E}''$
D_{6hE1u}	2	1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$	2	1	$\bar{2}$	0	0	0	0	
D_{6hE2g}	2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	$\bar{1}$	2	$\bar{1}$	2	0	0	0	0	$C_{6E2}, S_{6Eg}, S_{6E}'$
D_{6hE2u}	2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	1	$\bar{2}$	1	$\bar{2}$	0	0	0	0	

Fig. 16.

Dem Kristallographen und Mineralogen kommt nun meiner Meinung nach die dankbare Aufgabe zu, an einem anschaulichen Material die Grundprinzipien der allgemeinen Symmetriellehre zu erläutern. Indem er von Anfang an die Kristallwachstumsmorphologie nur als Spezialfall betrachtet und das jeweiligen vorhandene System von Deckoperationen oder Decktransformationen scharf faßt, gelingt es ihm gleichzeitig, wichtige Fragen der Stereochemie, der physikalischen Chemie und Physik der Moleküle und Kristalle vorbereitend oder abschließend zu behandeln, soweit diese einer gesetzmäßigen Anisotropie verpflichtet sind.

Das aber scheint mir etwas vom Wertvollsten zu sein: zu erkennen, daß die intensive Beschäftigung mit einem Gegenstand in sich die Möglichkeit birgt, scheinbar ganz anders geartete Probleme besser zu verstehen. In unserer Zeit der fachlichen Spezialisierung ist dieses Brückenschlagen zwischen verschiedenen Disziplinen notwendig geworden, damit ob der Mannigfaltigkeit die Einheit wissenschaftlicher Behandlungsweise nicht verlorengeht.

Literaturhinweise

- Neuformulierung der Kristallographie. *Experientia* II, 1946 (336—349).
- Isomeren und Substitutionen I und II. *Helv. Chim. Acta* XXIX, 1946 (991—1022) und ebenda XXX, 1947 (1562—1591).
- Die geometrischen Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Term aufspaltungen in Molekel- und Krystallverbindungen I, II, III. *Helv. Chim. Acta* XXXII, 1949 (770—783), ferner (913—924) und (1453—1469).
- Die vollständige und eindeutige Kennzeichnung der Raumsysteme I und II. *Acta Cryst.* 2, 1949 (263—270) und 3, 1950 (429—431).
- Raumgruppensymmetrie und Berechnungsmethoden der Kristallstrukturlehre. *Z. f. angew. Math. u. Phys. (ZAMP)* II, 1951 (217—232 u. 311—336).
-

Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie) (Partiell-isomorphe Systeme XII)

Von

A. NEUHAUS

Bonn

Mit 10 Abbildungen, 17 Tabellen und 31 Figuren im Text

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einführung	138
I. Allgemeines	138
II. Definitionen und Problemabgrenzung	139
III. Vorröntgenographisches Schrifttum	141
a) Natürliche orientierte Verwachsungen	141
b) Künstliche orientierte Verwachsungen	141
1. Entwicklung bis L. M. FRANKENHEIM (1836)	141
2. Entwicklung bis T. H. BARKER (1908)	143
3. Weitere Arbeiten	145
4. Partiell-isomorphe Mischsysteme	146
B. Struktureller Entwicklungsabschnitt	147
I. Frühe Einzelarbeiten	147
II. Erste grundlegende Erkenntnisse auf struktureller Basis	148
a) L. ROYER (1928)	148
b) Molekulartheoretische Grundlagen (W. KOSSEL, I. N. STRANSKI)	152
c) K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (J. W. GRUNER)	155
1. Orientierte Verwachsungen und Isomorphie	155
2. Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus	157
d) C. A. SLOAT und W. C. MENZIES — C. W. BUNN	158
1. SLOAT und MENZIES (1931)	158
2. C. W. BUNN (1933)	160
e) Orientierung metallischer Partner	164
1. Metallische Partner — Ionenkristalle (BRÜCK-RÜDIGER)	164
2. Metallische Partner unter sich (FINCH u. Mitarb.)	170
3. Aufbau und Bildungsmechanismus der Aufdampfschichten	172
f) Partiell-isomorphe Mischsysteme	173
1. Verwachsung zweier anorganischer Partner (Eisensalmiak- gruppe)	174
2. Verwachsung zweier organischer Partner (Methylrot— Phthalsäure)	175
3. Anorganisch-organische Partner (K_2SO_4 -Ponceaurot)	177
4. Verknüpfende Kräfte diluter Wiederholungsverwachsungen	179

III. Weitere grundlegende Arbeiten und Verwachsungstypen	180
a) Natur- und Wirkungsweise der Nebenvalenzkräfte	180
b) Verwachsungen organischer Molekelgitter miteinander	181
1. Dipol—Dipol-Verknüpfung zweier organischer Partner	182
2. Dipol—Induktions-Verknüpfung zweier organischer Partner	186
3. Dipolpartner — Aliphatische Kohlenwasserstoffe	191
4. Unpolare Nebenvalenzkräfte und Orientierung	192
c) Anorganische Hauptvalenzgitter — Organische Molekelgitter	192
1. Ionengitter — Organische Dipolstoffe	192
2. Ionengitter — Dipolfreie organische Substanzen	198
3. H-Brücken als Verknüpfungskraft orientierter Verwachsungen	198
4. Kovalente Hauptvalenzgitter — Organische Substanzen	201
d) Metallgitter — Organische Molekelgitter	205
e) Anorganische Nebenvalenzgitter als Orientierungspartner	207
1. Verwachsung zweier anorganischer Nebenvalenzgitter	209
2. Anorganische Nebenvalenzgitter — Ionengitter	209
3. Anorganische Nebenvalenzgitter — Kovalente Gitter	210
4. Anorganische Nebenvalenzgitter — Organische Partner	210
f) Orientierte Reaktionshäute (Anlaufhäute)	211
1. Orientierte Oxydhäute	211
2. Orientierte Halogenidhäute	217
3. Orientierte Sulfidhäute	217
g) Orientierung, Trägerhärte und Trägeranregung	218
1. Trägerhärte und Orientierung	218
2. Trägeranregung und Orientierung	222
3. Reaktionskinetik des Orientierungsvorganges	227
C. Orientierte Verwachsungen — Systematik	231
I. Hauptvalenz—Hauptvalenz-Verknüpfungen	232
a) Verwachsung zweier Ionengitter (P—P-Verknüpfung)	233
b) Verwachsung zweier kovalenter Gitter (U—U)	237
c) Verwachsung zweier metallischer Partner (M—M)	238
d) Verwachsungen ionogener und kovalenter Gitter (P—U)	239
e) Verwachsung ionogener und metallischer Gitter (P—M)	241
f) Verwachsung kovalenter und metallischer Gitter (U—M)	243
II. Nebenvalenz—Nebenvalenz-Verknüpfungen	244
a) Verwachsung zweier Gitter über Richtkräfte (p—p)	244
1. Anorganische Dipolgitter unter sich	244
2. Organische Dipolgitter unter sich	244
3. Anorganische und organische Dipolgitter	244
b) Verwachsung zweier Gitter über unpolare Nebenvalenzkräfte	245
c) Verwachsung durch Dipol-Induktionsverknüpfung	245
III. Hauptvalenz—Nebenvalenz-Verwachsungen	246
a) Ion—Dipol-Verknüpfung (P-p und p-P)	246
b) Ion—Induktions-Verknüpfung (i_p)	246
c) Kovalente Gitter — Dipolgitter (U—p)	246

	Seite
d) Kovalente Hauptvalenzgitter (U) — Unpolare Nebenvalenzgitter (u)	246
e) Dipol—Metall-Verknüpfung (i_M)	246
f) Metallgitter (M) — Unpolare Nebenvalenzgitter (u)	247
D. Allgemeine Ergebnisse und Erkenntnisse	247
I. Makrokristallographie der Partner	247
a) Morphologie und Symmetrie	247
b) Auswahl der verwachsenden (affinen, korrespondierenden) Netzebenen und Gitterrichtungen	254
c) Orientierung instabiler Flächen und Formen	256
II. Strukturbeziehungen der Partner	259
a) Metrische Beziehungen	259
1. Azimutale Orientierungen zwischen Festkristallen	259
2. Azimutale Orientierungen zwischen Festkristallen, Mesophasen und subkristallinen Ordnungszuständen	262
3. Textur-Azimutal-Orientierungen (Übergänge)	265
b) Verwachsungskräfte und Toleranzgrenze	266
III. Aufbau und Beschaffenheit der Gastschichten	267
a) Kontaktnahe Netzebenen	267
b) Mosaikbau der Gastschichten und Kontaktbezirk der Verwachsung	269
c) ROYER-Verwachsungen — Komplexverwachsungen	272
IV. Zur Technik der Erzeugung orientierter Abscheidungen	275
V. Orientierte Substanzabscheidung und Minerogenese	279
E. Schluß	286

A. Einführung

I. Allgemeines

Seit den letzten allgemeinen Behandlungen der Erscheinung der „Orientierten Kristallverwachsungen — Epitaxie“ durch L. ROYER (1), SPANGENBERG-NEUHAUS (2), J. W. GRÜNER (3) und H. SEIFERT (4) sind wesentliche Neuerkenntnisse auf diesem Gebiet gewonnen und zahlreiche neue, insbesondere künstliche Orientierungsbeispiele aufgefunden worden. Mit dieser Ausweitung der Unterlagen weitete sich zugleich das bis dahin im wesentlichen rein kristallographische und rein wissenschaftliche Problem zu allgemein-wissenschaftlicher und -technischer Bedeutung. Das hatte zur Folge, daß das neu hinzukommende Untersuchungsgut mehr und mehr über die verschiedensten naturwissenschaftlichen und technischen Zeitschriften verstreut wurde und zur Zeit kaum noch übersehbar ist (5). Es erscheint daher dringend an der Zeit, das Unterlagengut erneut zu sammeln und vom nunmehr erreichten Erkenntnisstand zu beleuchten. Das soll im folgenden geschehen, ohne im einzelnen letzte Vollständigkeit anzustreben.

Zwecks Erlangung einer klaren Ausgangsbasis sei zunächst festgelegt, was in vorstehender Arbeit unter einer „orientierten“ Substanzabscheidung bzw. einer „gesetzmäßigen“ Kristallverwachsung verstanden werden soll.

II. Definitionen und Problemabgrenzung

Eine „orientierte“ Substanzabscheidung insbes. „gesetzmäßige“ Kristallverwachsung sei jede strukturabhängige Verwachsung zwischen kristallinen oder subkristallin geordneten Phasen, insbesondere zwischen Kristallindividuen. Eine derart allgemeine Formulierung schließt aber recht verschiedenartige Orientierungsfälle ein:

a) Orientierte bzw. gesetzmäßige Verwachsung zweier gleicher Kristallindividuen.

1. Parallelverwachsung bzw. parallele Fortwachsung zweier gleicher oder isomorpher¹⁾ Partner (Eigen- und isomorphes Wachstum).

2. Nicht-parallele Verwachsung zweier gleicher Kristallindividuen unter Symmetrieerhöhung (Zwillingsverwachsungen).

3. Orientierte, aber nicht-parallele und nicht-symmetrische Verwachsung zweier gleicher Kristallindividuen. Beispiel: Alaun (111) mit Alaun (100) unter Parallelstellung der Richtung [110] (6c).

b) Gesetzmäßige bzw. orientierte Verwachsung zweier verschiedener Kristallarten (Orientierte Verwachsung im engeren Sinne).

1. Parallelverwachsung zweier Glieder isomorpher¹⁾ Reihen außerhalb der Toleranzgrenze merklicher Mischbarkeit. Beispiele: $\text{LiF} - \text{NaCl}$; $\text{NaCl} - \text{KJ}$ u. a. (Grenzfälle zur isomorphen Verwachsung.)

2. Achsenparallele Verwachsung isotyper Kristallarten mit nahe gleichen Zellendaten aber stark verschiedenen Elektronenzuständen. Beispiele: $\text{PbS} - \text{NaBr}$; $\text{MgO} - \text{LiF}$; $\text{CaCO}_3 - \text{NaNO}_3$ u. a. Modellpaare im Sinne V. M. GOLDSCHMIDT's.

3. Orientierte Verwachsung verschiedener Modifikationen derselben Substanzart. Beispiele: Pyrit — Markasit; Calcit — Aragonit.

4. Orientierte Verwachsung zweier verschiedener, weder isomorpher noch isotyper noch bindungsverwandter (isosthener) Kristallarten. Beispiele: $\text{KJ} - \text{Glimmer}$; $\text{ZnS} - \text{Thioharnstoff}$; $\text{NaCl} - \text{Ag}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Alizarin}$ u. a. (allgemeinster Fall).

c) Orientierte Verbände von Substanzen mit unvollständigen, insbesondere zweidimensionalen Ordnungszuständen. Beispiele: Mesophasen (flüssige Kristalle) Flotations- und Schmierhäute.

Orientierungen auf Grund von Eigenwachstum oder isomorphem Fortwachsen (Gruppe a₁) sind strukturell, d. h. metrisch und energetisch, selbstverständlich. Sie interessieren hier daher nur als Grenzfälle und vom syste-

¹⁾ Der Begriff „isomorph“ wird hier im Sinne der Empfehlungen der „Göttinger Isomorphietagung“ (6a) gebraucht, d. h. Isomorphie ist Isotypie mit deutlicher Mischbarkeit. Isotypie = metrische Analogie ohne Rücksicht auf Größe und Elektronenzustände der korrespondierenden Bausteine. $\text{PbS} - \text{NaBr}$ bzw. $\text{MgO} - \text{LiF}$ sind also isotyp, nicht aber isomorph.

matischen und reaktionskinetischen Standpunkt. Ganz außer Betracht bleiben die Zwillingungsverwachsungen (Gruppe a_2), die zwar z. T. ähnliche Fragestellungen aufwerfen, wie die Orientierungen i. w. S., im ganzen aber doch ein eigenes Problem bilden. Fraglich ist schließlich die Gruppe a_3 , da außer der geforderten gemeinsamen Netzgerade stillschweigend die Parallelstellung der genannten Ebenen vorausgesetzt, also eine weitere, der ersteren z. T. widersprechende Bedingung gestellt wird. Den Kern der vorstehenden Abhandlung bilden somit die außerordentlich mannigfaltigen Orientierungserscheinungen und -möglichkeiten der Gruppen b und c (Orientierte Verwachsungen im engeren Sinne; i. e. S.) und innerhalb dieser Gruppen wieder b_4 und c, die praktisch **unbegrenzte Orientierungsmöglichkeiten** zulassen.

Alle Verwachsungen der Gruppen b und c unterscheiden sich grundsätzlich vom Eigenwachstum und isomorphen Fortwachsen durch die geringere, nur „partiell“ Isotypie (6b) oder durch verschiedenartige Atomzustände der korrespondierenden Partnerbausteine oder durch beide letzteren Eigenschaften. Auf Grund derartiger „partieller“ metrischer oder energetischer Gitterverwandtschaften ist dann zwar noch orientierte, also strukturabhängige Verwachsung nach einem oder mehreren Flächenpaaren (affine bzw. korrespondierende Flächenpaare—6b) sowie teils auch abnorme Mischbarkeit möglich, nicht aber isomorphe Mischbarkeit. Bezeichnen wir Eigenwachstum und isomorphes Fortwachsen allgemein als „isomorphe Auf- bzw. Fortwachsungen“, so können wir alle übrigen Fälle strukturspezifischer Verwachsungen kurz als „heteromorphe“ Verwachsungen (6a) oder, bei Betonung des Gemeinsamen mit der Isomorphie, als „partiell-isomorphe“ Verwachsungen (6b) zusammenfassen.

Gemäß Vorstehendem interessieren an sich natürliche und künstliche Verwachsungen in gleicher Weise. Da erstere jedoch erst kürzlich erneut bearbeitet worden sind (7, 8), kann auf ihre Einzelbehandlung verzichtet werden.

Eng verwandt mit dem Problem der „partiell-isomorphen“ bzw. „heteromorphen“ Kristallverwachsungen ist jenes der „anormalen“ (9) bzw. „partiell-isomorphen“ Mischsysteme (6b, 10). Beide Arten kristallchemischer Verwandtschaft unterscheiden sich nur durch den Grad an „partieller Isomorphie“, stimmen aber im ersten Bildungsschritt, dem Aufbau einer ersten Gastnetzebene auf dem Träger, völlig überein (10, 6b). Die Partner partiell-isomorpher Mischsysteme bilden demgemäß stets auch orientierte Verwachsungen vom Typus b_4 und sind somit in die Betrachtung einzubeziehen.

Nicht als Orientierung im vorstehenden Sinne gilt die bei Kristallisationen auf beliebigen, auch amorphen Trägern oft beobachtete Bevorzugung bestimmter Auflagerungsflächen, z. B. die Auflagerung von NaCl auf Glas mit (100), von Calcit auf Glas mit (10 $\bar{1}$ 1), von Flußspat auf Glas mit (111), und der meisten Alkalihalogenide auf (111) - CaF_2 als Träger mit (111) (11, 12, 13, 14, 15). Die Auswahlgesetzmäßigkeit wird hier nicht durch strukturspezifische Impeinflüsse des Trägers hervorgerufen, sondern durch das Streben der sich absetzenden Gastkriställchen nach Ausbildung der Netzebene geringster freier Oberflächenenergie als Kontaktfläche zum Träger. Derartige

energetische Orientierungen sollen im folgenden von den echten, den „**azimutalen**“ Orientierungen als **Textur**-Orientierungen unterschieden und nur kurz behandelt werden.

Nach der Genesis können wir die gesetzmäßigen Verwachsungen weiterhin in 2 Hauptgruppen einteilen:

1. Auf einem vorgegebenen Kristall (Träger, Unterlage, substrate crystal, cristal porteur) wird eine 2. Phase (Gast, Adsorbat, deposit, dépôt, cristal porté) aus dem dispersen Zustand fest- oder flüssigkristallin abgeschieden (orientierte Kristallabscheidung im eigentlichen Sinne).

2. Träger und Gast bilden sich gleichzeitig durch Phasenneubildung aus homogener Mischphase (Wachstums- und Entmischungsorientierungen; Eutektika).

Beide Verwachsungsgruppen stimmen zwar in vielem überein, unterscheiden sich aber doch in wesentlichen Bildungsbedingungen und -Vorgängen. Insbesondere handelt es sich bei den Substanzabscheidungen (Gruppe 1) wesentlich um Diffusions- und Reaktionsvorgänge auf Oberflächen, also im zweidimensionalen Bereich, bei den Entmischungsorientierungen hingegen um Diffusions- und Reaktionsvorgänge im Raume! Dieser prinzipielle Unterschied läßt es unzumutbar erscheinen, beide genetischen Gruppen von Orientierungen gemeinsam zu behandeln. Um den Rahmen der vorstehenden Abhandlung nicht zu sehr auszuweiten, werden daher im folgenden nur die orientierten Substanzabscheidungen im engeren Sinne vollständig behandelt werden.

III. Vorröntgenographisches Schrifttum

a) Natürliche orientierte Verwachsungen

Als erste natürliche orientierte Verwachsung scheint jene von Disthen mit Staurolith beschrieben worden zu sein (16). Ihr folgten bald weitere Einzelbeispiele (16) und zusammenfassende Behandlungen: FRANKENHEIM 11, BREITHAUPT 17, SADEBECK 18, WALLERANT 19 und vor allem O. MÜGGE 20, der in meisterhafter Studie das gesamte damalige natürliche Material beschrieb. O. MÜGGE erkannte auch bereits klar, daß eine wirkliche Aufklärung dieses Problems nicht von den natürlichen Mineralverwachsungen, sondern nur von synthetischen Experimenten zu erwarten ist und bedauert deren fast völliges Fehlen.

b) Künstliche orientierte Verwachsungen

1. Entwicklung bis L. M. FRANKENHEIM (1836).

Das älteste bekanntgewordene Beispiel einer künstlichen orientierten Kristallverwachsung nicht mischbarer Substanzen dürfte die frühzeitig beobachtete Abscheidung von NaNO_3 auf Calcit und Dolomit sein (MARX 21, WAKKERNAGEL 16, MITSCHERLICH s. G. ROSE 22). Die Selbständigkeit dieses Orientierungsphänomens im Rahmen der „Allgemeinen Isomorphiebeziehungen“ (6a, b), insbesondere gegenüber der strengen Isomorphie, wurde von

den genannten Bearbeitern jedoch nicht erkannt. Dies Verdienst gebührt erst L. M. FRANKENHEIM, der in einer kleinen, aber aufschlußreichen Experimentalarbeit, betitelt: „Über die Verbindung verschiedenartiger Kristalle“ (11a), die ersten gesetzmäßigen Verwachsungen von „ganz heterogenen Kristallen“, nämlich jene von KJ, KBr, KCl und NaNO_3 auf Glimmer, sowie von NaNO_3 auf Gips bekannt machte und zu deren Erklärung auf der Grundlage seiner „Cohäsionslehre“ (11b) erstaunlich modern anmutende molekulartheoretische Vorstellungen entwickelte. Von diesen ersten künstlichen Orientierungen „heteromorpher“ Kristallarten seien die der Alkalihalogenide kurz beschrieben:

Läßt man eine wäßrige KJ-Lösung auf einer frischen Glimmerspaltenebene abdunsten, so bilden sich dreieckige, extrem taflige Kristallite zweier Stellungen (Abb. 1) und folgender Orientierung (Fig. 1): (111)-Gast // (001)-Glimmer; je eine morphologische Dreieckseite der Kristallite // zur Spur von (010)-Glimmer d. i. // zur Symmetrieebene des Trägers bzw. // dem Leitstrahl der Schlagfigur. Die Kristallite stellen jedoch nicht, wie FRANKENHEIM, MÜGGE u. a. annehmen, taflige Oktaederchen oder Kubooktaederchen dar, sondern taflig nach der Auflagerungsfläche (111) und ihrer Gegenfläche verzerrte Würfelchen. Die orientierte Abscheidung ruft also keine Trachtänderung hervor! (23; 24; 1 S. 74; vgl. ds. Arbeit S. 235).

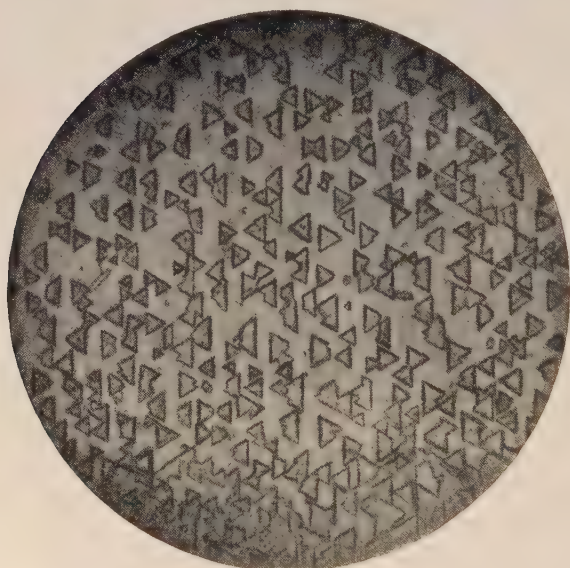


Abb. 1.

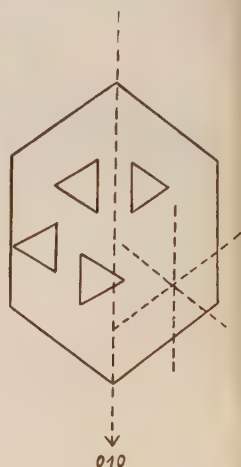


Fig. 1.

Abb. 1. Orientierte Abscheidung von KJ auf (001)-Glimmer mit 2 spiegelbildlichen Stellungen (nach ROYER).

Fig. 1. Orientierung von KJ auf (001)-Glimmer. 2 Kristallit-Stellungen spiegelbildlich zur Spur von (010)-Glimmer. — Schlagfigur.

L. M. FRANKENHEIM beobachtete auch bereits, daß die Trägerfläche die orientierende Wirkung bei Liegenlassen an freier Luft langsam, bei Aufbringen eines feinsten Fetthauches augenblicklich verliert. Er schloß daraus schon damals (1836!) auf die sehr geringe Reichweite der molekularen Felder.

2. Entwicklung bis T. H. BARKER (1908).

Nach FRANKENHEIM's Untersuchungen blieb es lange Zeit still um die künstlichen orientierten Verwachsungen. Sie standen im Schatten der aufblühenden Erforschung der weniger spröden natürlichen Verwachsungen (IIIa) und der Isomorphieforschung. So verzeichnet das Schrifttum der Folgezeit zwar eine stattliche Anzahl von Arbeiten über die orientierte Abscheidbarkeit von NaNO_3 auf Calcit und Dolomit, dgl. von KNO_3 auf Aragonit (25, 26, 22, 27, 28 u. a.), doch interessierte hierbei eigentlich nur die Beziehung zur Isomorphie, nicht das Besondere des Orientierungsphänomens. Es war eine Betrachtung des Problems mit umgekehrter Blickrichtung. So kann es auch kaum verwundern, daß das Ergebnis all dieser Untersuchungen für die eigentliche Orientierungsfrage höchst bescheiden war.

FRANKENHEIM (11a, b) stellte bereits fest, daß die sich auf CaCO_3 -Spaltblättchen absetzenden NaNO_3 -Rhomboederchen wegen der Kanteneinwinkelabweichungen beider Kristallarten nicht nur eine, sondern eine ganze Anzahl gesetzmäßiger Stellungen einnehmen können. SENARMONT (25) wies nach, daß NaNO_3 sich auch auf den folgenden Wachstumsflächen orientiert abzusetzen vermag: $(01\bar{1}2)$, $(02\bar{2}1)$, $(10\bar{1}0)$ und $(21\bar{3}1)$, findet aber, daß die beiderseitigen $(10\bar{1}1)$ -Diagonalenrichtungen parallel orientiert sind, während nach MIERS (26) je eine $(10\bar{1}1)$ -Fläche und eine Kante parallel laufen (vgl. dazu 4). Nach ROSE (22) und KOPP (27) lassen sich auch KNO_3 auf Aragonit bzw. NaNO_3 auf Dolomit orientieren. T. H. BARKER (29) kann diese Orientierungen bei seinen Versuchen über die Abscheidung von NaNO_3 auf gewachsenen und Spaltflächen verschiedener rhomboedrischer Karbonate, sowie auf Spaltflächen von künstlich zwillingslamellierten Calciten nicht bestätigen.

Von hohem Interesse sind auch die orientierten Verwachsungen verschiedener Modifikationen derselben Substanzart miteinander, z. B. Aragonit auf $(21\bar{3}1)$ -Calcit mit $[b]$ -Gast // einer Skalenoederkante (22b) sowie Pyrit-Markasit (18) (s. a. 28 S. 212 und 30b).

O. LEHMANN (30_{a-g}) fand im Verlaufe seiner unzähligen Mikro-Heiztisch-Kristallisationen eine größere Anzahl regelmäßiger Verwachsungen meist sehr verschiedenartiger Substanzen. Die Ergebnisse muten vielfach phantastisch an und haben im allgemeinen wenig Glauben gefunden (30d), zumal selbst der Chemismus der verwachsenden Partner meist unklar blieb und die Beobachtungen unzulänglich beschrieben und belegt werden. Daß viele Beobachtungen dennoch ernst zu nehmen sind, dürften insbesondere die zahlreichen Untersuchungen von A. NEUHAUS über LEHMANN'sche Systeme gezeigt haben (vgl. A, III, b4).

Verwachsungsbefunde: Jodblei-Jod; $\text{CrCl}_3\text{-HgCl}_2$; NH_4Cl -rhom-bisches Doppelsalz von NH_4Cl mit CuCl_2 , dgl. KCl -Doppelsalz $\text{KCl}\dots\text{MnCl}_2$; Dioxychinonparadikarbonsäureester-Chinondihydroparadikarbon-

säureester; NH_4Cl mit CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 u. a. Vielfach werden auch gesetzmäßige Verwachsungen oder Verdrängungen zwischen verschiedenen Modifikationen derselben Substanz angegeben, z. B. von Triphenylmethan, Terpentetribromid, Thioharnstoff. Bis auf den letzten Fall, den Verf. selbst oft beobachtet hat, bedürfen alle Angaben der Kontrolle bzw. überhaupt erst der Bearbeitung.

Nach GEUTHER (31) soll rotes PbO mit PbO_2 orientiert verwachsen. Nähere Angaben fehlen.

F. BECKE (32) orientierte PbCl_2 auf PbS mit $(011)\text{-PbCl}_2 // (001)\text{-PbS}$ und $[100]\text{-PbCl}_2 // [110]\text{-PbS}$. Diese Verwachsung wurde neuerdings auch natürlich aufgefunden (33).

O. MÜGGE (20) beobachtete die Orientierung von As_4O_6 (kub.) auf (0001) und $(10\bar{1}1)$ von künstlichen As-Kristallen (hex.) mit $(111)\text{-As}_4\text{O}_6 // (0001)\text{-As}$.

P. A. ZEMIATSCHEWSKI (34) verzeichnete ohne nähere Angaben eine Orientierung von KJ auf Gips; BARKER (29) kann sie nicht bestätigen.

P. GAUBERT (35) beobachtete regelmäßige Aufwachsung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Uranocircit, Autunit, Meta-Autunit, Chalkolith und Meta-Chalkolith. Verwachsungsgesetz in allen Fällen: $(010)\text{-Gast} // (001)\text{-Wirt}$ und Kante $[(010-001)]\text{-Gast} // \text{Kante } [(010-001)]$ oder $[(100-001)]\text{-Wirt}$.

HARTLEY und THOMAS (36) beobachteten Orientierungen zwischen organischen Partnern, und zwar der Molekülverbindungen (1 : 1) von Triphenylmethan-Anilin bzw. -Thiophen bzw. -Benzol bzw. -Pyrrol (steile Rhomboeder) mit Triphenylmethan als Träger (rhombisch).

Die vorstehenden Arbeiten bringen zwar interessante und z. T. morphologisch gut definierte Verwachsungsbefunde, sie bedeuten aber keinen nennenswerten allgemeinen Fortschritt über FRANKENHEIM hinaus. Das gilt auch für die verschiedenen zusammenfassenden Bearbeitungen der natürlichen Verwachsungen (17, 18, 19, 20), deren Hauptaufgabe naturgemäß die möglichst vollkommene morphologische Beschreibung der fertig vorliegenden Naturobjekte war, die für genetische Studien aber wenig Handhaben boten. Ein Fortschritt des allgemeinen Erkenntnisstandes konnte daher nur von der experimentellen Seite kommen. Wir verdanken ihn zunächst T. H. BARKER (29), der durch ausgedehnte Experimentaluntersuchungen an zweckmäßig ausgewählten Verwachsungsreihen und durch Einbeziehung der Molekularvolumina bzw. der „topischen Achsen“ (37) der Verwachsungspartner in die Diskussion zu wesentlich neuen Erkenntnissen und Ergebnissen gelangte, die im folgenden kurz skizziert seien:

a) Nach dem wechselseitigen Aufwachsungsverhalten kann man die Halogenide und Cyanide der Alkalimetalle in zwei Gruppen einteilen:

1. Gruppe: NaCl , NaBr , NaJ , KCl , KBr , KJ , KCN , RbCl , RbBr , RbJ , RbCN , NH_4J und wahrscheinlich NaCN .
2. Gruppe: NH_4Cl , NH_4Br , CsCl , CsBr , CsJ und wahrscheinlich CsCN .

Innerhalb jeder Gruppe verwachsen alle jene Vertreter miteinander, deren MV bzw. „topische Achsen“ (37) genügend ähnlich, deren Atome im periodischen System also Nachbarn sind. Die Glieder jeder Reihe bilden somit eine „Verwachsungskette“ (20). Vertreter der Gruppe I verwachsen im

allgemeinen nicht mit jenen der Gruppe 2. Daraus folgt also die Existenz von zwei strukturell selbständigen Gruppen von Alkalihalogeniden, deren Glieder sich genau mit den Vertretern des heutigen fz.- bzw. rz.-Strukturtypus decken. Nach L. ROYER (1) sind allerdings manche dieser Verwachsungen wieder zu streichen, da sie nur durch eine vermittelnde Mischkristallschicht aus Wirt und Gast möglich geworden sind.

β) KClO_4 und KMnO_4 , nicht aber die entsprechenden Rb-, Cs-, NH_4 - und Tl-Salze lassen sich auf BaSO_4 (Baryt), SrSO_4 (Cölestin) und PbSO_4 (Anglesit) nicht aber auf CaSO_4 (Anhydrit) orientiert zur Abscheidung bringen. Mit Hilfe der topischen Achsen konnte wiederum gezeigt werden, daß Orientierung immer dann eintritt, wenn die Partner metrisch wenig voneinander abweichen.

γ) Hydrochinon $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ läßt sich orientiert auf (10 $\bar{1}$ 1)-Calcit abscheiden. Orientierungspartner ist nur die monokline, nicht die gleichzeitig abscheidende hexagonale Modifikation (mikro-optischer Nachweis). Erstes sicheres Orientierungsbeispiel einer organischen mit einer anorganischen Substanz!

δ) Im Rahmen einer systematischen Arbeit können auch negative Befunde wertvoll sein:

KCl, KBr und KJ orientierten nicht auf Calcitspaltebenen. — KCrO_4 , KNO_3 , K_2SO_4 orientierten nicht auf Baryt. — Alaune, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 , KClO_4 , NaClO_3 orientierten nicht auf Glimmer, dgl. zahlreiche kubische Salze nicht auf ZnS und CaF_2 . — KBrO_3 , KCrO_4 , KClO_4 , K_2SO_4 , NaClO_3 orientierten nicht auf NaCl. Die Orientierbarkeit verschiedenartiger Substanzen aufeinander ist also offensichtlich eine **Ausnahmeerscheinung**.

BARKER hat die Bedeutung des Orientierungsphänomens als Struktursonde für heteromorphe Kristallarten also klar erkannt, mit Hilfe der „topischen Achsen“ bzw. Molekularvolumina vergleichbare Maßverhältnisse geschaffen und damit den modernen Begriff der „metrischen Toleranzgrenze“ praktisch vorweggenommen. Diese Erkenntnisse konnten sich jedoch nicht mehr auswirken, da sie mit der bald folgenden Einführung der weit leistungsfähigeren modernen Strukturbestimmungsmethoden zum größten Teil überholt waren. Dennoch haben sie das Orientierungsproblem unmittelbar gefördert und erneut belebt, wie eine Reihe von Arbeiten zeigt.

3. Weitere Arbeiten aus der vorröntgenographischen Periode.

A. JOHNSON (38a und b) studierte die orientierte Einlagerung von Fe_2O_3 in Carnallit (38a) und Cancrinit (38b), sowie die orientierte Abscheidung von KJ auf Glimmer (24).

ST. KREUZ (39) gelang die gesetzmäßige Abscheidung von LiNO_3 (trig. Mod.) auf frischen Spaltflächen von MnCO_3 und FeCO_3 (achsenparallele Verwachsung) und die Orientierung von NaNO_3 auf den Spaltflächen (110) und (001) des monoklinen Barytocalcits (von Blagill bei Alston).

ANDERSON (40) untersuchte die Orientierung von Fe_2O_3 im Aventurin-feldspat und F. GRANDJEAN (41) orientierte flüssige Kristalle auf festen Kristalloberflächen. Nach G. KALB (42) läßt sich auch NaCl auf Glimmer gesetzmäßig abscheiden (Orientierung analog wie KJ). L. ROYER (1) kann diese Angabe nicht bestätigen. KALB's Abbildung ist überdies wenig überzeugend.

Weitere Autoren beschäftigten sich mit strukturtheoretischen Betrachtungen über die Bildung von Verwachsungen, insbesondere isomorpher Partner (V. VERNADSKI, HERBETTE, WYROUBOFF, F. RINNE, V. GOLDSCHMIDT, E. BUCKLEY u. a.), die bei dem damaligen rein spekulativen Charakter jedoch ohne nennenswerte Auswirkungen blieben.

4. Partiell-isomorphe Mischsysteme (anomale Mischkristalle z. T.).

Als Sondergruppe der orientierten Verwachsungen nicht-isomorpher Kristallarten sind schließlich noch die „diluten“, d. h. optisch-homogen erscheinenden, orientierten Mischsysteme nicht-isomorpher Partner (partiell-isomorphe Mischsysteme), anzuführen, deren nahe Verwandtschaft zu den gesetzmäßigen Verwachsungen im engeren Sinne schon durch die beiderseitige Heteromorphie der Partner und den beiderseitigen Orientierungseffekt nahegelegt wird und frühzeitig vermutet wurde (30, 54a, 9). Diese Vermutung hat sich inzwischen in hohem Maße bestätigt (6b, 10). Wie echt-isomorphe Mischkristalle und achsenparallele Kristallverwachsung zusammengehören, so auch „partiell-isomorphe“ Mischkristalle und heteromorphe Kristallverwachsung. Die Partner partiell-isomorpher bzw. heteromorpher²⁾ Mischsysteme sind demgemäß grundsätzlich immer auch zu orientierter Verwachsung wenigstens nach einem Paar „affiner“ Kristallformen befähigt (nicht aber umgekehrt!). Damit ergeben sich zahlreiche neue Verwachsungspartner aus der anorganischen wie organischen Kristallwelt, deren Orientierung als solche durch den Nachweis diluten, d. h. optisch-homogenen und orientierten Einbaus im allgemeinen zwar gesichert erscheint, deren Orientierungspartner und Verwachsungsgesetz in den meisten Fällen aber unbekannt bzw. unsicher blieben.

Eine große Anzahl solcher „anomaler“ (9) bzw. „partiell-isomorpher“ (6b) Mischsysteme der verschiedensten anorganischen und organischen Stoffgruppen, deren Partner gelegentlich auch irgendwie gesetzmäßige, aber nicht kristallographisch bestimmbar gewesene, Verwachsungen erkennen ließen, verdanken wir der unermüdlichen Arbeit von O. LEHMANN (30a—g). Beispiele: Eisensalmiakgruppe, Mekonsäure-Alizarin bzw. Methylviolett u. a.

Die Sorge um den Isomorphiebegriff veranlaßte auch I. W. RETGERS (43) sich den anomalen Mischsystemen zuzuwenden. Das magere Ergebnis seiner unzähligen Mischkristallisationen war die Entdeckung der merkwürdigen Fähigkeit des K_2SO_4 , einzelne organische Farbstoffe z. B. Bismarckbraun, Chrysoidin u. a. dilut und orientiert einzulagern. Bei erneuter Bearbeitung dieser eigenartigen „Anfärbbarkeit“ von K_2SO_4 fanden dann MARC und WENK (44) noch Ponceaurot als besonders günstigen Gast auf.

Seit 1894 hat sich auch P. GAUBERT (45) fortlaufend mit dem vorstehenden Problem befaßt und eine Anzahl neuer anomaler Mischsysteme bekanntgemacht, z. B. $Ba(NO_3)_2$ bzw. $Pb(NO_3)_2$ bzw. $Sr(NO_3)_2$ -Methylen-

²⁾ Die Bezeichnungen „partiell-isomorph“ und „heteromorph“ sind hier gleichwertig; man wählt die jeweils zweckmäßigere, je nachdem, ob man das Übereinstimmende mit der Isomorphie oder das Unterscheidende betonen will.

blau (45a); NaCl-Murexid (45b); Phtalsäure-Methylrot (45c) u. a. Die Darstellung dieser Mischsysteme erfolgte teils aus Lösungen, teils aus Schmelze (45c). Zu letzterer Methode vgl. auch TAMMANN und LAAS (46).

Viele der vorstehenden rätselhaften Mischsysteme wurden später von A. NEUHAUS genauer untersucht und auf struktureller Basis aufgeklärt (6b, 10, 47a—f); dortselbst vollständige weitere Literatur.

Die gesamte ältere Forschungsperiode auf dem Gebiet der natürlichen und künstlichen Kristallverwachsungen ist erkenntnismäßig recht mager geblieben. Das ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß die orientierten Verwachsungen mehr noch als die Isomorphie ein extrem strukturspezifisches Problem bilden, das mit den damaligen Erkenntnismitteln überhaupt nicht nennenswert abzuklären war.

B. Struktureller Entwicklungsabschnitt

I. Frühe Einzelarbeiten

Die Auswirkung der modernen Strukturbestimmungsmethoden auf die Orientierungsforschung war zunächst gering.

F. RINNE (48) stellte allgemeine Betrachtungen über die Reichweite der „leptonischen“ (= molekularen) Felder am Beispiel des NaCl und KCl an; A. JOHNSEN (49) diskutierte die Toleranzweite der orientierten Verwachsungen. R. und N. GROSS (50) untersuchten die Verwachsung von CuFeS_2 (tetr.) mit ZnS (kub.) und fanden, daß gerade die beiderseitigen Berührungsflächen der Partner geometrisch nahe gleiche Netzmuster besitzen. Damit war diese Orientierung metrisch bereits gut verständlich geworden. (Näheres s. 2 S. 483). Entsprechend gute Übereinstimmung der Netzmuster der verwachsenen Kristallebenen wies M. G. CARDOSO auch für das altbekannte Verwachsungspaar Staurolith-Disthen nach (51). (Näheres. 2 S. 491.) P. GAUBERT (52) findet Orientierung von NH_4J , NH_4Br , NH_4Cl und CsJ , nicht aber von NaJ und AgJ auf verschiedenen Glimmern, und zwar NH_4J (fz.-kub. Mod.) besonders auf allen K-Glimmern, hingegen NH_4Br und NH_4Cl (offenbar die rz.-kub. Mod.) besser auf Mg-Glimmern. Austausch von Mg durch Fe setzt die Orientierungsfähigkeit der Mg-Glimmer merklich herab. Na- und Ca-Glimmer (Paragonit und Margarit), sowie verwitterte (Rubellan), geglühte bzw. mit HCl ausgelaugte Glimmer orientierten überhaupt nicht. Negativ blieben auch alle Orientierungsversuche auf Chloriten und Sprödglimmern (vgl. jedoch 1 und 75a). GAUBERT's Ergebnisse sind hochinteressant, widersprechen aber z. T. späteren Erfahrungen (1, 59a, 75a) und bedürfen daher noch einer ausführlichen Bearbeitung, zumal sie vom strukturellen Blickpunkt gar nicht ausgewertet worden sind. Gleichzeitig, aber offensichtlich unabhängig von P. GAUBERT, machte auch L. ROYER (53a und b) die Orientierung von NH_4J auf Glimmer bekannt. Da seinen Arbeiten ein eigener Abschnitt gewidmet ist (B IIa), sei auf eine Besprechung an dieser Stelle verzichtet.

In Bestätigung seiner These, daß anomale Mischsysteme vom Typ der „cristaux mixtes“ wiederholte wechselseitige orientierte Verwachsungen

sind, konnte P. GAUBERT experimentell zeigen (54a—c), daß deren Partner tatsächlich auch einfache orientierte Verwachsungen bilden können. So beobachtete er die orientierte Abscheidung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ auf vermutlich (100)-Methylenblau (54b) und von Methylenblau auf (010)-Harnstoffoxalat (54c).

Trotz der Ergebnisse von GROSS (50) und CARDOSO (51), die die Wichtigkeit der metrischen Übereinstimmung der verwachsenden Netzebenen bereits deutlich erkennen ließen, wird von GOTTFRIED und HERLINGER (55) die Vorstellung entwickelt, daß das Zustandekommen gesetzmäßiger Verwachsungen in erster Linie von der Übereinstimmung der Gitterperioden senkrecht zur Verwachsungsebene abhängt. Die Verfasser stellen sich den Anbau der Gastschubstanz also als direktes Fortwachsen der Gitterstäbe aus dem Trägergitter in das Gastgitter vor, ganz im Gegensatz etwa zur Erkenntnis von VOLMER und WEBER (56), daß die 2-dimensionale Keimbildung der entscheidende erste Aufwachsungsschritt ist. Doch sei bereits jetzt darauf hingewiesen, daß auch dem Wachstum senkrecht zur Trägerebene eine gewisse Bedeutung zukommen kann, nämlich dann, wenn z. B. durch eine komplexartige Träger-Gast-Konfiguration eine sterisch und energetisch besonders begünstigte Koordinierung ermöglicht wird (47c, 57).

Im Verlauf seiner zahlreichen Trachtstudien beschäftigte sich auch E. BUCKLEY mit dem Orientierungsproblem und fand dabei folgende Orientierungen und „diluten“ Einlagerungen (58a—e):

α) KMnO_4 — KClO_3 (58a) mit (102)- KMnO_4 // (011)- KClO_3 (direkt beobachtete Verwachsung (vgl. a. 58e)).

β) NaClO_3 — Na_2SO_3 (58b); K_2SO_4 — KClO_3 ; K_2SO_4 — KNO_3 ; K_2SO_4 — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$; KMnO_4 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. a. (58c). Alle Systeme wiesen dilute, sektorenweise Einlagerung auf, konnten im einzelnen aber noch nicht gedeutet werden. (Näheres s. H. SEIFERT 4b S. 271/73.)

II. Erste grundlegende Erkenntnisse auf struktureller Basis

a) L. ROYER (1928—1933)

Die erste systematische und zusammenfassende Behandlung des Orientierungsproblems auf struktureller Grundlage verdanken wir L. ROYER (1), der zunächst folgerichtig an BARKER's (29) strukturell und experimentell sehr geeignete Verwachsungsreihen anknüpfte, sie durch sorgfältige eigene Experimente wesentlich erweiterte und auf dieser Basis zu ersten allgemeinen Verwachsungserkenntnissen über anorganische Kristallstrukturen gelangte. Dieser insbesondere hinsichtlich der metrischen Erkenntnisse grundlegenden Arbeit folgten weitere, in denen der Verf. auch organische Aufwachsungspartner einbezog und vor allem die Frage nach den verknüpfenden Kräften erstmalig anschnitt (59a—d). Ergebnisse:

1. Die Orientierungsbefunde der Alkalihalogenide aufeinander wurden gegenüber BARKER's Ergebnissen teils erweitert, teils korrigiert. Sie wurden erweitert durch die Einbeziehung der Li- und Ag-Halogenide als Partner; sie mußten korrigiert werden, weil die sorgfältige mikrooptische Unter-

suchung (einschließlich der Bestimmung des Brechungswertes) der abge-
 schiedenen Gastkristallite ergab, daß bei BARKER in vielen Fällen nicht die
 reine Gastsubstanz aufgewachsen war, sondern infolge der Löslichkeit des
 Trägers in der Gastlösung, ein Mischkristall aus Wirt- und Gastsubstanz.
 Die so bereinigten Aufwachsungsbefunde enthält die Fig. 2. Für die iso-
 morphe Gruppe der Alkalihalogenide folgt hieraus also Orientierbarkeit bis
 zu linearen Gitterabweichungen von 10—15 % (Toleranzgrenze).

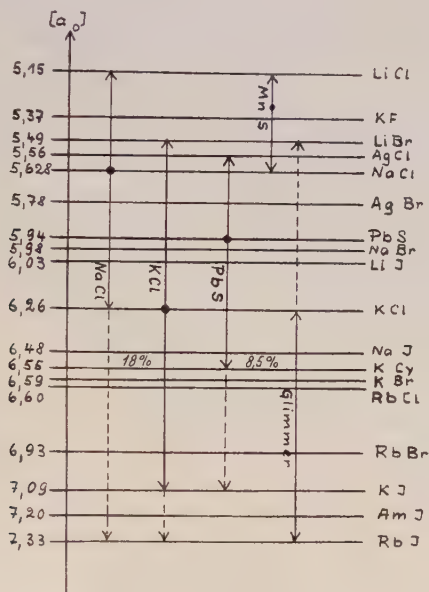


Fig. 2. Tabelle der Aufwachsungstoleranzen (nach ROYER) erweitert.

2. Von prinzipiellem Interesse sind ebenfalls die in Fig. 2 verzeichneten, von ROYER neu aufgefundenen Orientierungen der Alkalihalogenide auf PbS und MnS, also ausgesprochener Ionengitter auf mehr unpolar gebundenen Trägern (PbS: NaCl-Typ; $a = 5,91 \text{ \AA}$, MnS: NaCl-Typ; $a_0 = 5,21 \text{ \AA}$ und Diamanttyp mit $a_0 = 5,60 \text{ \AA}$), wobei die große Toleranzweite für PbS, die geringe für MnS auffällt. Auch Partner mit deutlich verschiedener Bindungsart (60a—e) vermögen bei passender Metrik (Fig. 3) also Orientierungseffekte aufeinander auszuüben.

3. Orientierungen der rz.-kubischen Gitter NH_4Cl und NH_4Br auf Spalt-ebenen des fz.-kubischen PbS zeigen weiterhin, daß die Netzmuster der ver-wachsenden Kristallflächen einander keineswegs in allen Netzpunkten ent-sprechen müssen, wohl aber müssen die korrespondierenden Gitterbausteine geeigneten Ladungssinn aufweisen; d. i. z. B. der Fall für NH_4Br auf NaCl oder PbS bei Drehung des Gastnetzes um 45° (Fig. 3), das gilt aber nicht für z. B. LiF auf NaCl bzw. PbS, da in diesem Falle abstoßende Kräfte entstehen (zwei-dimensionale Antisomorphie — Fig. 3). NaCl verwächst demgemäß achsenparallel mit PbS, NH_4Br nach 45° Drehung und LiF überhaupt nicht.

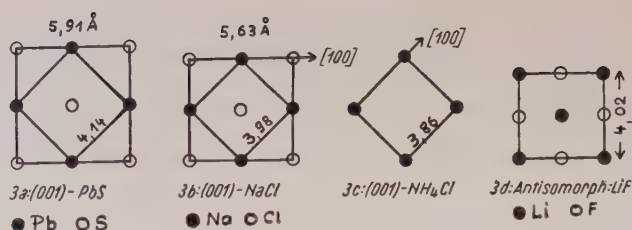


Fig. 3a—d. Orientierte Verwachsungen nicht-isomorpher Kristallarten. Affine Netzausschnitte.

4. Auch die Orientierungen der verschiedensten Gastsubstanzen auf Glimmer, z. B. KJ, KBr, KCl (11a), NH_4J , NH_4Br , NH_4Cl (offenbar wechselnde Mod. 52), LiNO_3 , $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ (1) u. a. werden vom strukturellen Blickpunkt leicht verständlich. Die Trägerfläche und sämtliche Aufwachsungsflächen besitzen ein quasi-identisches pseudotrigonales bzw. echt trigonales Gitternetz mit nahe gleichen linearen Periodenlängen und beiderseits ionogenen und gleichsinnig aufgeladenen Bausteinen (Fig. 4). Die meisten der obigen Gastsubstanzen orientierten in gleicher Weise auf Chlorit und Sprödglimmer, sowie mit 30° verdrehter Orientierung auf Hydrargillit (59d), nicht aber auf Talk, Pyrophyllit und Kaolin, obwohl auch deren (001)-Netze denen der Glimmer metrisch sehr nahe analog sind. Die Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens zwischen Glimmergruppe und Talkgruppe sieht ROYER in dem völligen Mangel an ionogenen Valenzkräften in letzteren Trägern.

5. Auf Grund seiner allerdings recht spärlichen Versuche mit organischen Aufwachsungspartnern teilt ROYER (59b) die letzteren in zwei hinsichtlich des Orientierungsverhaltens grundsätzlich verschiedene Gruppen ein, in orientierungsbefähigte „Radikalionengitter“ (besser als Dipolgitter zu bezeichnen) und nicht orientierbare „Molekülgitter“ (besser als Gitter mit unpolaren Molekülen zu bezeichnen). Als Beispiel der ersteren Gruppen weiß Verfasser allerdings nur zwei Vertreter zu benennen, nämlich

a) Hydrochinon (hex.) auf Calcit bzw. NaNO_3 mit $(10\bar{1}0)$ -Hydrochinon // $(10\bar{1}1)$ - CaCO_3 bzw. NaNO_3 und $[c]_G$ // $[c']$ - CaCO_3 . Nach ROYER orientiert

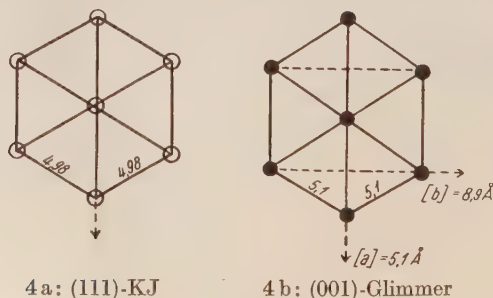


Fig. 4a + b. Orientierte Aufwachsung von KJ (links) auf (001)-Glimmer (rechts). Affine Netzausschnitte (nach FRANKENHEIM-ROYER).

hierbei nur die hex. Modifikation, nach BARKER (29), dem diese Orientierung bereits bekannt war, nur die rhombische (dazu Fig. 5 und Schrifttum 61a).

β) Thioharnstoff auf Zinkblende mit $(001)_G // (011)_{Tr}$ und $[a]_G // [100]_{Tr}$ (dazu Fig. 6 und Schrifttum 61b).

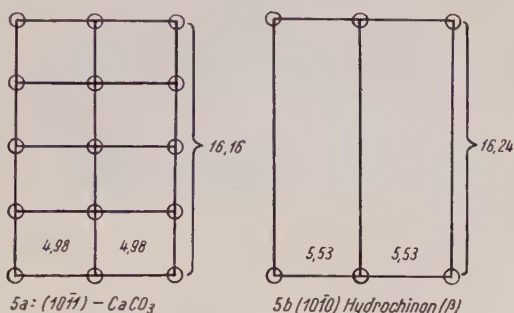


Fig. 5a + b. Orientierte Aufwachsung von β -Hydrochinon auf (10 $\bar{1}$ 1)-Calzit. Affine Netzausschnitte (nach ROYER).

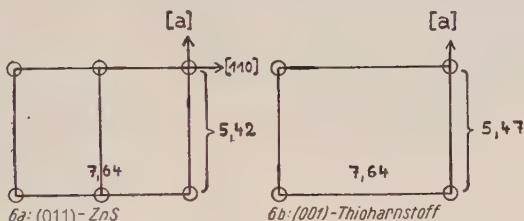


Fig. 6a + b. Orientierte Aufwachsung von Thioharnstoff auf (110)-Zinkblende. Affine Netzausschnitte der ROYER'schen Verwachsung.

In beiden Verwachsungen koindizieren also nicht einfache Netzausschnitte miteinander, sondern eine einfache Netzmasche des Gastes mit mehreren Netzmaschen des Trägers. Auch Analogien zwischen Einfach- und Vielfachperioden der korrespondierenden Netze bzw. Gitterstäbe können also noch Orientierungen erzeugen (polymere 2-dimensionale Gitteranalogie!).

6. Bei einem so erfahrenen Experimentator dieses Arbeitsgebietes sind auch negative Ergebnisse von Bedeutung. ROYER fand:

α) KJ (fz.-kub.; $a_0 = 7,05 \text{ \AA}$) orientiert nicht auf (111)-Diamant (fz.-kub.; $2 a_0 = 7,12 \text{ \AA}$) trotz beiderseits quasi-identem (111)-Netz.

β) NaBr (fz.-kub.; $a_0 = 5,96 \text{ \AA}$) orientiert nicht auf (0001)-Sb trotz beiderseits quasi-identem trigonalem Netz ($\tau = 4,20 \text{ \AA}$ bzw. $4,15 \text{ \AA}$). Urotropin $C_6H_{12}N_4$ (kub.; $a_0 = 7,02 \text{ \AA}$) orientiert nicht auf (001)-KJ ($a_0 = 7,05 \text{ \AA}$) (vgl. jedoch BIIIb).

γ) Es gelangen ferner trotz \pm gleicher Metrik wie bei Muscovit keinerlei Orientierungen auf Talk, Pyrophyllit und Kaolin und keinerlei Orientierungen von organischen „Molekülgittern“ wie Anthrazen, Naphthalin, Phenanthren, Kampfer auf irgendwelchen Trägern (vgl. jedoch BIIIb).

Alle Partnerpaare unter 6 weisen korrespondierende Netzebenen mit quasi-identen Gittermaschen auf. Wenn dennoch in keinem Falle Orientierung erhalten wurde, so kann die Ursache nach ROYER nicht in der Metrik gesucht werden, sondern nur in der sehr verschiedenen Natur der Bindungszustände in den Partnergittern (vgl. jedoch BIII b). L. ROYER faßt seine Ergebnisse wie folgt zusammen:

Pour qu'il y ait épitaxie entre cristaux d'espèces différentes il est nécessaire et suffisant, que deux, peut-être trois, conditions se trouvent remplies simultanément, à savoir:

- I. qu'il existe une maille plane simple ou multiple quasi-identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux; la condition est remplie à fortiori quand ce sont les mailles à 3 dimensions elles-mêmes qui coïncident dans les deux cristaux;
- II. que les ions du cristal orienté qui remplacent des ions du cristal support dans la croissance soient tous de même polarité qu'eux.
- III. que la mode d'enchaînement des éléments soit identique dans les deux substances (I S. 120). Und ferner (59b):
l'épitaxie est nécessairement liée à la présence, dans le cristal porteur et dans le cristal porté de liaisons hétéropolaires (Zusatz von FRIEDEL).

Während die Forderungen I und II auch heute noch volle Gültigkeit haben, ist die Forderung III von Anfang an stark umstritten worden.

b) Molekulartheoretische Grundlagen

So grundlegend und fruchtbar ROYER's Ergebnisse und Erkenntnisse waren und heute noch sind, so darf doch nicht übersehen werden, daß sie sich im wesentlichen auf die metrische Seite der sehr statisch gedachten Kristallstrukturen beschränken. Das entsprach durchaus dem damaligen allgemeinen Erkenntnisstand, der eine fruchtbare Behandlung der Gitterkräfte und des molekularen Bildungsmechanismus energetisch wie reaktionskinetisch noch gar nicht zuließ. Der Einfluß der Gitterkräfte auf das Zustandekommen orientierter Verwachsungen ist auch heute noch umstritten und soll gerade in vorstehender Arbeit besonders behandelt werden. Die molekularen Vorgänge bei ihrer Bildung hingegen sind energetisch durch die modernen Molekulartheorien des Kristallwachstums von W. KOSSEL (62) und I. N. STRANSKI (63) und reaktionskinetisch durch M. VOLMER u. Mitarb. (64) I. N. STRANSKI u. Mitarb. (63), Cabrera, MOTT, FRANK u. a. (65) grundsätzlich verständlich geworden.

Diese Vorstellungen und Ergebnisse sind für die weiteren Betrachtungen grundlegend und seien daher kurz mitgeteilt:

Denken wir uns ein Gramm-Mol. Na^+ - und Cl^- -Ionen in unendlichem Abstand voneinander, also als ideales Gas, und bauen dann von einem beliebigen Ion ausgehend, das NaCl -Gitter Ion für Ion auf, so ergeben sich folgende wichtigen Etappen: Ion \rightarrow Molekül \rightarrow Kette \rightarrow Netzebene \rightarrow Raumgitter, wobei insgesamt die Gitterenergie U gewonnen wird. Nimmt man jetzt die Bindungsenergie bzw. Ablösearbeit der ersten Aufbauetappe, d. h. der Molekülbildung $\Phi_M = \frac{e^2}{a}$ (e = Ladung, a = Abstand der Ionen) als

Energieeinheit an, so ergeben sich für die uns interessierenden Aufbauetappen und Gitterpositionen die folgenden Bildungsenergien bzw. Ablösearbeiten (Fig. 7a—c):

1. Weiterbau der isoliert gedachten, unvollendeten, geraden Kette ergibt $\Phi' = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots = \ln 2 = 0,6931$ (62a).

2. Anbau eines ersten Ions neben eine fertige gerade Kette, d. h. Baubeginn einer Nachbarkette, ergibt

$$\Phi'' = 1 - 2 \left(\frac{1}{\sqrt{1^2 + 1^2}} - \frac{1}{\sqrt{2^2 + 1^2}} + \dots \right) = 0,1144.$$

3. Auflagerung eines ersten Ions auf eine fertige Netzebene, d. i. der erste Bildungsschritt zur Anlage einer neuen Netzebene, ergibt nach einem ähnlichen Summationsprozeß (62a) $\Phi''' = 0,662$ (Fig. 7c, Pos. a).

4. Kettenfortbau auf einer fertigen Netzebene $= \Phi''' + \Phi' = 0,662 + 0,6931 = 0,7593$.

5. Ketten-Neuanlage auf einer fertigen Netzebene und neben einer fertigen Kette ergibt $\Phi''' + \Phi'' = 0,662 + 0,1144 = 0,1806$ (Fig. 7c, Pos. b).

6. Fortbau einer Kette auf einer fertigen Netzebene und neben einer fertigen Kette ergibt $\Phi''' + \Phi'' + \Phi' = 0,8738 = U/2 =$ wiederholbarer Schritt „w“. Bei Anlagerung bzw. Ablösung an dieser Stelle ist also genau die halbe Gitterenergie zu gewinnen bzw. aufzuwenden (Fig. 7c, Pos. w).

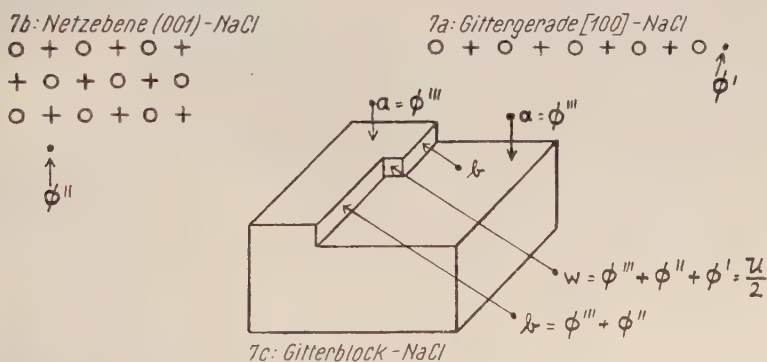


Fig. 7a—c. Energie-Stufen des Steinsalzgitters (Gittergerade, Netzebene, Gitterblock) (nach KOSSEL und STRANSKY).

Wie ein Blick auf die stark abgestuften Φ -Beträge lehrt, ist der energetisch lohnendste und zugleich strukturell häufigste Schritt also der Fortbau an der Kette in Position w, der energetisch benachteiligste Schritt die Neuanlage einer Netzebene (Pos. a). Das Wachstum wird im Idealfall, d. h. nahe dem Gleichgewicht, also stets so vor sich gehen, daß erst die jeweils laufende Kette zu Ende gebaut wird; dann erst wird sich

unmittelbar daneben eine neue Kette anlegen, ablaufen usw., bis die Netzebene komplett ist. Erst dann wird sich der Kristall bequemen, eine neue Ebene anzulegen, wobei die bleibende Anlagerung des ersten Ions, wegen seiner äußerst geringen Bindungsenergie und demgemäß geringen Verweilzeit, erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelingen dürfte. Gerade diese Keimbildung auf einer fertigen Netzebene bildet aber molekulartheoretisch das Problem jedes Orientierungsvorganges. Für den Fall der Keimbildung auf einer gitterfremden Unterlage konnten nun I. N. STRANSKI u. Mitarb. (63b und c) zeigen, daß man für jede einzelne Netzebene eine besondere Löslichkeit annehmen muß, und zwar wird für den Fall einer $K^{++}A^{--}$ -Unterlage (z. B. PbS) und eines K^+A^- -Gastes (z. B. NaBr) die erste Netzebene fester gebunden sein als am eigenen Kristall, die zweite Netzebene aber schwächer. Um letztere dennoch zur Abscheidung zu bringen, muß daher die Übersättigung (\bar{U} S) des Gastes gegenüber dem Wachstum auf gittereigener Unterlage erheblich gesteigert werden. Das entspricht auch durchaus der allgemeinen Erfahrung bei Darstellung orientierter Verwachsungen von „heteromorphen“ bzw. „partiell-isomorphen“ Partnern und „anormalen“ bzw. „partiell-isomorphen“ Mischkristallen. Für die Orientierung von NaBr und PbS ergab sich z. B. durch Rechnung (63b), wie experimentell, eine Übersättigung von rd. 3%. Analoge Überlegungen dürften allgemein für orientierte Abscheidungen auf gitterfremden Unterlagen gelten. D. h. aber, daß beim Orientierungsprozeß bzw. bei der Bildung partiell-isomorpher Mischkristalle wegen der notwendigen \bar{U} S die **feineren Energieschwellen**, z. B. Φ''' -NaCl, **praktisch überhaupt nicht zur Auswirkung kommen**. Die Keimbildung auf gitterfremden Unterlagen wird somit also ganz offensichtlich nicht durch die Energiestufe Φ''' , sondern durch die stärkeren Energiestufen gesteuert werden.

Wie mikroskopische, Röntgen- und Elektronenstrahl-Untersuchungen gezeigt haben (66), sind nun selbst so vollkommene Spaltebenen, wie die von Glimmer, Kalkspat und NaCl nur in sehr kleinen Bereichen ideale Netzebenen. Wir haben uns also auch gute Trägerebenen im allgemeinen als eine submikroskopische bis oftmals mikroskopische, ja makroskopische Netzebenen-Terrassenlandschaft mit zahlreichen Stufenrändern vorzustellen. Berücksichtigen wir ferner, daß selbst gut gewachsene Kristalle im allgemeinen Blockstruktur, vielfältige Versetzungen, zahlreiche Lockerstellen (67a + b) und demgemäß weitere unzählige Positionen größter Keimbildungserleichterung aufweisen (63e; 65) so ergeben sich für die anzulagernden Gastbausteine in derart zahlreiche Positionen mit hohen Energiestufen, daß der Aufwachsungsvorgang sich praktisch nur über diese Stellen vollziehen dürfte. Bei der Vielzahl und gleichmäßigen Verteilung dieser anlagerungsbegünstigten Positionen über die ganze Trägerfläche hin wird weiter leicht verständlich, daß die Gastsubstanzen sich im allgemeinen nicht als geschlossene Kristallhaut absetzen, sondern in Form vieler kleiner, voneinander isolierter Kristallite, die dann je nach Führung des weiteren Wachstumsprozesses zu einer einheitlichen Schicht zusammenwachsen oder sich als isolierte Kristallite zu sichtbaren Dimensionen auswachsen.

Das Orientierungsproblem ist also in erster Etappe ein Netzebenenkeimproblem auf im allgemeinen gitterfremder Unterlage (56, 64, 63). Als zweite Etappe folgt das Auswachsen des bzw. der Keime zu kleineren bzw. größeren orientierten Bereichen der ersten Netzebene bzw. des ersten Netzebenenpaketes des Gastes und als dritte Etappe schließlich das Dickenwachstum all dieser Netzebenenbereiche des Gastes, also sein eigenes Wachstum.

Die vorstehenden Ausführungen behandeln und erklären die gesetzmäßigen Kristallverwachsungen als statisch-energetisches Problem. Sie geben aber keine Auskunft über die reaktionskinetischen Vorgänge bei ihrer Bildung. Letztere Fragen sind insbesondere von VOLMER u. Mitarb. (64) und STRANSKI u. Mitarb. (63) behandelt und neuerdings von H. MAYER (67c) übersichtlich dargestellt worden. Ihre genauere Behandlung ist jedoch erst an späterer Stelle zu bringen.

c) K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (J. W. GRUNER)

Ausgehend vom reinen Kristallwachstum haben K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (2, 69, 47a und b) den Erscheinungskomplex der anomalen Mischbarkeit und der orientierten Kristallabscheidung angegriffen und ihn insbesondere vom Blickpunkt des Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus wie der allgemeinen Isomorphiebeziehungen behandelt und gefördert.

1. Orientierte Verwachsungen und Isomorphie.

Eine erstmalige allgemeine strukturelle Ausdeutung des damaligen Gutes an natürlichen Kristallverwachsungen³⁾ auf der Basis der ROYER'schen Ergebnisse (2) und eine Neubearbeitung der anomalen Mischkristalle (47a und b) zeigten, daß beiden Gruppen von Systemen ganz bestimmte, meist 2-dimensionale Strukturbeziehungen zugrunde liegen. Damit ergab sich zwangsläufig das Bedürfnis, diese neuartigen Gitterbeziehungen in den allgemeinen Rahmen der kristallchemischen Verwandtschaftsbeziehungen einzufügen. Das geschah durch analoge Erweiterung der GOLDSCHMIDT'schen Isomorphiesätze (68), d. h. der verschiedenen Arten von 3-dimensionalen auf die möglichen 1- und 2-dimensionalen Gitterbeziehungen (Strukturanalogen). Isomorphie im üblichen Sinne meint stets 3-dimensionale metrische und energetische Strukturanalogen der Partner (68, 6a, b, 60b). Orientierte Verwachsungen und anomale Mischkristalle hingegen erfordern derartige metrische und energetische Strukturanalogen nur nach einzelnen Netzebenen bzw. Gitterrichtungen, d. h. nur in 2 bzw. 1 Dimensionen (2). Anschließend Untersuchungen von A. NEUHAUS (47e—f, 6b, 10) ergaben allerdings, daß letzteres zwar für die orientierten Verwachsungen voll zutrifft, nicht aber für die anomalen Mischkristalle. Für sie wurden in allen untersuchten Fällen (Eisensalmiakgruppe 47c und d; K_2SO_4 -Ponceaurot — 47e; Phtalsäure-Methylrot—(47f, 6b, 10)) höhere als 2-dimensionale, aber dennoch keine echten 3-dimensionalen Gitterbeziehungen nachgewiesen. Die im folgenden

³⁾ Etwa zugleich und unabhängig, aber erheblich weniger weitgehend auch von J. W. GRUNER (3) durchgeführt.

vorgeschlagenen und im Verlauf der Arbeit benutzten Bezeichnungen schließen diese neueren Ergebnisse daher zweckmäßig ein (2 und 6b S. 214/17):

a) Normal-isomorphe (= echt 3-dimensional-affine) Systeme besitzen vollkommene 3-dimensionale metrische (Isotypie) und energetische (kommensurable Größe und Polarisationsseigenschaften der Bausteine, d. h. analoge Bindungsart) Strukturanalogien und damit 3-dimensionale Impfbeziehungen (Mischbarkeit).

b) „Partiell isomorphe Systeme“ besitzen analoge metrische, energetische und Impfbeziehungen nur nach einzelnen Netzebenen bzw. Gitterrichtungen, den „affinen“ Gitterelementen. Sie zerfallen in zwei Hauptgruppen:

a) pseudo-dreidimensional-affine Systeme (mit meist einseitiger, sehr beschränkter Mischbarkeit). Hierzu gehören viele der sogenannten anomalen Mischkristalle (9). Bedingungen: Analoge Metrik eines oder mehrerer Paare korrespondierender Netzebenen **und** der zugehörigen Netzebenenabstände. Nach Größe und Polarisationsseigenschaften (Bindungsart) geeignete Bausteine bzw. Bausteinteile in den korrespondierenden Gitterpunkten. Wechselseitige gute Impfbeziehungen nach den affinen Gitterelementen.

β) 2- bis 1-dimensional-affine Systeme (orientierte Kristallverwachsungen bzw. Abscheidungen im engeren Sinne). Bedingungen:

2- bis 1-dimensional analoge Metrik der verwachsenden Partner. Nach Größe und Polarisationsseigenschaften (Ladungssinn!) geeignete Bausteine bzw. Bausteinteile in den Gitterpunkten der affinen Netzebenen bzw. Gitterlinien. Gute wechselseitige Impfbeziehungen nach den affinen Gitterelementen.

Maßgröße für die Impfbeziehungen ist die Abscheidungsübersättigung (s. S. 154), also, energetisch betrachtet, die Keimbildungsarbeit auf den affinen Gitterelementen.

Für die 2- bis 1-dimensionalen Strukturanalogien ergeben sich dann die folgenden Unterfälle:

αα) Die verwachsenden Netzebenen der Partner sind geometrisch kongruent oder im mathematischen Sinne ähnlich (lineare Toleranz 10–15%), die korrespondierenden Netzkpunkte sind mit gleichen oder isomorphen Bausteinen besetzt: Fall der Simultanebene (vollkommene 2-dimensionale Strukturanalogie). Beispiele: KJ auf Muscovit mit K-Simultanebene; ferner zahlreiche Oxyde und Sulfide (2).

ββ) Die verwachsenden Netzebenen der Partner sind ähnlich (lineare Toleranz 10–15%), die korrespondierenden Netzkpunkte sind mit nichtisomorphen Bausteinen besetzt. Beispiele: PbS—NaBr u. v. a. (häufiger Fall).

γγ) Die verwachsenden Netzebenen haben zwar ein geometrisch ähnliches Grundmuster, es können aber korrespondierende Bausteine fehlen bzw. bei Verwachsung völlig passiv bleiben: 2-dimensionale Strukturanalogie mit vakanten Netzkpunkten. Beispiel: NH_4Br (einfach quadratisches Netz) auf NaCl (zentriert quadratisches Netz).

δδ) Einfache und polymere Netzausschnitte zweier Partner korrespondieren miteinander: Polymere 2-dimensionale Strukturanalogie (allgemein-

ster und häufigster Fall!). Beispiele: Zinkblende—Thioharnstoff: CaCO_3 —Hydrochinon u. a.

c) Bei hinreichender metrischer Analogie können die Bausteine korrespondierender Netzpunkte gegensinnig aufgeladen sein (energetische Hemmung): 2-dimensionale Antisomorphie (1, 2, 68). Beispiele: PbS — LiF ; NaCl — MgO (keine Orientierung).

2. Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus

Wie die molekulartheoretischen Ausführungen unter (B II b) und die vorstehend dargelegten kristallchemischen Verwandtschaftsgrade zwischen „partieller“ Isomorphie und „voller Isomorphie“ nahelegen, muß sich die Bildung einer ersten Gastschicht auf einer einzelnen Trägerebene molekulartheoretisch für Eigenwachstum, isomorphes Fortwachsen und partiell-isomorphe Aufwachsung in erster Näherung einheitlich behandeln lassen. So ist es bei Abscheidung von KJ auf K-Glimmer den J-Ionen offenbar einigermaßen gleichgültig, ob sie sich auf eine K^+ -Schicht der eigenen Substanz KJ oder des Trägers (Muscovit) absetzen. Wesentlich ist nur die nötige Impfhilfe von seiten des Trägers (56, 64) und damit die Bildung von Keimen und erster Netzebene. SPANGENBERG, NEUHAUS, J. N. STRANSKI u. Mitarb. und neuerdings auch FRANK und VAN DER MEWE haben demgemäß die Erfahrungen des reinen Wachstums (62, 63, 65 a—f) auf das Wachstum echt isomorpher (63, 69) und partiell-isomorpher (6 b, 10) Mischkristalle, sowie auf die Bildung orientierter Aufwachsungen (4, 10, 6 b, 5 c) übertragen und insbesondere auf das Beispiel des Al—Cr—Alaun-Mischkristalls (2, S. 463) bzw. des Kobaltsalmiak-Mischkristalls (47 a, S. 614) angewendet. In beiden Fällen führt die Theorie statt zu einer statistischen Verteilung der Partner zu feinst- bzw. gröberschichtigem Aufbau. Bei ersterem Beisp. wegen der energetisch bedingten Eigenart des idealen Kristallwachstums, angefangene Netzebenen erst zu komplettieren, ehe eine neue Ebene angelegt wird (Wachstumsrhythmus von SPANGENBERG), bei letzterem Beisp. vornehmlich wegen der außerordentlichen Affinitätsunterschiede der verwachsenden Partner NH_4Cl bzw. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mischungsrythmus von A. NEUHAUS). Insbesondere bei letzteren Systemen kann der Mischungsrythmus recht grob werden, wie Theorie und Experiment zeigen (z. B. Eisensalmiakgruppe; K_2SO_4 -Ponceaurot), so daß sie manchmal bereits besser als rhythmisch wechselnde primärsyngenetische gesetzmäßige Verwachsungen nach ausgewählten Netzebenen anzusprechen sind, denn als quasi-molekulare Mischungen (47 a, S. 616). Ungewöhnlich sind für letztere Systeme auch die verknüpfenden Kräfte. Es sind weder die gitterbauenden Kräfte des Wirts (NH_4Cl hat Ionen-Bindung) noch die des Gastes ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist Molekülgitter), sondern jene, die unter anderen Zustandsbedingungen die Komplexe $[\text{CoCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{-2}$ bauen würden, also die komplexbildenden Kräfte. Entsprechendes gilt auch für andere anomale Mischsysteme mit starker Tendenz zu Komplex- oder Molekülverbindungsbildung in der Lösung, wie K_2SO_4 -Ponceaurot, NaCl -Murexid, Phtalsäure-Methylrot (47, 6 b, 10). Die Verknüpfung der Partner gesetzmäßiger Verwachsungen kann also auch durch Kräfte bewirkt werden, die nicht die gitterbauenden Kräfte der Partner sind!

d) C. A. SLOAT und W. C. MENZIES — C. W. BUNN

Wichtige allgemeine wie methodische Erkenntnisse und interessante neue Orientierungen verdanken wir ferner SLOAT und MENZIES (70) und C. W. BUNN (57).

1. SLOAT und MENZIES

a) SLOAT und MENZIES gelangten bei einer Nachkontrolle der BARKER-ROYER'schen Orientierungsreihen und Toleranzgrenzen zu der wichtigen Erkenntnis, daß die Toleranzweite von Verwachsungen, wie überhaupt das Zustandekommen von Orientierungen, wesentlich von der Größe der D. K. des Dispersionsmittels abhängt. So konnten sie durch Wahl von Äthanol statt H_2O als Lösungsmittel ($\varepsilon = 25,7$) die Aufwachsungsreihen der Alkalihalogenide auf NaCl und PbS gegenüber ROYER erheblich erweitern (vgl. Fig. 2 S. 149; punktierte Linien), während die Aufwachsungsergebnisse auf KCl als Träger im wesentlichen bestätigt wurden. SLOAT und MENZIES geben zwar keine Erklärung für ihren Effekt. Er läßt sich jedoch mit Hilfe des COULOMB'schen Kraftansatzes $K \sim \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^2}{a^2}$ leicht verstehen, da hiernach K und ε reziprok voneinander abhängen. Der ε -Einfluß sollte dann aber nur für Partner gelten, die durch COULOMB-Kräfte i. w. S. verknüpft werden. Diese Folgerung wäre noch nachzuprüfen. Man kann die Ausweitung der Toleranzgrenze aber auch ganz anders deuten. Die geringere Toleranzweite ROYER's gegenüber BARKER erklärte sich ja dadurch, daß ROYER durch sorgfältige optische Untersuchung (n-Bestimmung) der tatsächlich abgesetzten Kristallite nachweisen konnte, daß gerade bei den extremen Verwachsungsbeispielen BARKER's (NaCl—KJ, KBr) gar keine reinen Partner aus der Lösung abgeschieden worden waren, sondern, infolge Wechselumsetzung $NaCl + KJ \rightleftharpoons NaJ + KCl$ Mischkristalle bzw. eine **vermittelnde Mischkristallage** zwischen reinem Träger und reinem Gast. Aus der Arbeit von SLOAT und MENZIES geht nun nicht hervor, ob sie die gleiche Vorsicht geübt haben, wie ROYER. Wäre dies nicht der Fall, so ließe sich die unwahrscheinlich starke Ausweitung der Toleranzgrenze für NaCl als Träger, wie auch die nur geringfügige Ausweitung für KCl durch Mischkristallbildung gut verstehen. Nicht deutbar wäre auf dieser Basis die allerdings bescheidenere Ausweitung der Toleranzgrenze auf PbS als Träger (von rd. 8 bis rd. 15 %). Sie kann naturgemäß nicht auf Mischkristallbildung zurückgeführt werden, sondern könnte einem echten ε -Effekt entsprechen. SLOAT und MENZIES fanden hierfür jedoch eine ganz andere, äußerst überraschende Erklärung: Alles natürliche PbS erwies sich als oberflächlich mehr oder minder verschmutzt, sowohl durch feinste Fetthäute als auch durch Halogenidhäute (vermutlich Cotunnit-Bildung; 32, 33). Aber auch reinstes NaCl enthielt stets noch Fettspuren. Zerstört man diese radikal durch Umschmelzen von NaCl und PbS, so wird das vorher durch wäßrige NaCl-Lösung kaum benetzbare PbS plötzlich vorzüglich benetzbar. Die mangelhafte Benetzbarkeit des üblichen Bleiglanzes durch wäßrige Lösungen ist also keineswegs ein Beweis für seine Hydrophobie, sondern nur für die Anwesenheit von Fetthäuten. Wieweit die gefundene Toleranzausweitung

hiernach noch als ε -Effekt zu deuten bzw. auf Beseitigung einer Oberflächenblockierung (Inhibitor-Effekt (71)) zurückzuführen ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

β) Unter Ausnutzung des ε -Effektes vermochten die Verfasser einige interessante und prinzipiell wichtige weitere Orientierungen zu erzeugen:

Ag auf (100)-Kupfer. — Erhalten durch orientiertes (isomorphes) Fortwachsen von (100)-Bereichen eines grobkristallinen Kupferdrahtes in 2-prozentiger AgNO_3 -Lösung.

NH_4Br und CsCl auf (100)-Silber. — Aus wäßriger Lösung gelang keinerlei Orientierung von Partnern der Tab. 1, aus alkoholischer Lösung nur die Orientierung von NH_4Br und CsCl . Die zugehörigen Strukturdaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Orientierungen auf (100)-Silber

Partner	Affine Netzebene	Netzmuster	a_0 in Å	lineare Toleranz	Aufwachs.-Befund
NH_4Cl	(001)	rz.-kub.	3,86	— 5,5 %	neg.
NH_4Br	(001)	rz.-kub.	4,05	— $\frac{3}{4}$ %	pos.
Träger	(001)	fz.-kub.	4,07	0 %	—
CsCl	(001)	rz.-kub.	4,11	+ $\frac{3}{4}$ %	pos.
CsBr	(001)	rz.-kub.	4,29	+ 5,2 %	neg.

Wie die Tabelle zeigt, ist die metrische Toleranz in diesem Fall, offenbar wegen der sehr unterschiedlichen Bindekräfte in Träger (reines Metallgitter) und Gast (Ionengitter) ungewöhnlich eng! Metrische und energetische Toleranz vermögen sich also z. T. zu kompensieren, d. h. je verschiedenartiger die verknüpfenden Kräfte in Wirt und Gast sind, um so schärfer werden offenbar die Anforderungen an die metrische Analogie und umgekehrt. SLOAT und MENZIES sind sich des energetisch Ungewöhnlichen dieser erstmaligen Orientierung eines Ionengitters auf einem Metallgitter durchaus bewußt. Sie deuten sie, völlig richtig, als Polarisation der an sich unpolaren Trägeratome durch die Ionen des Gastes (Pol—Bildpolbindung bzw. allgemein „Induktionsbindung“ im heutigen Sinne) (72—74 und 61a)). Auf dieser Basis wäre schon damals die Deutung mancher energetisch unverständlichen Verwachsung, wie Thioharnstoff auf Zinkblende, möglich gewesen, und manche fruchtlose spätere Diskussion über die Gültigkeit des ROYER-FRIEDEL'schen Satzes (59b) über die Rolle der Bindungsarten für das Zustandekommen gesetzmäßiger Verwachsungen überflüssig geworden. Für eine solche Erkenntnis war unser damaliges Wissen über das Wesen der Bindungsarten und den Mechanismus ihrer Wechselwirkungsmöglichkeiten (72—74, 61a) jedoch noch zu wenig fortgeschritten. (Näheres B IIIa u. C I a.)

γ) Durch Dampfabscheidung im Vakuum auf erwärmter (keine nähere Angabe) Unterlage gelang den Verfassern ferner die orientierte Abscheidung von fz.— NH_4Cl und fz.— NH_4Br auf (001)- NaCl und (001)- KCl und damit ein weiteres interessantes Beispiel für die Bildung einer instabilen Kristallart unter dem Impfeinfluß der Trägerebene. Der Versuch ist auch verfahrens-

mäßig von Bedeutung, da die Abscheidung erstmalig aus der Dampfphase vorgenommen wird, ein Verfahren, das in der Folge die Abscheidung aus Lösungen mehr und mehr verdrängt und mancherlei Ergebnisse ermöglicht hat, die auch aus Lösungen mit kleinstem ε nicht gelingen wollten (61, 75).

δ) Jegliche Orientierungsversuche auf (0001)-Carborund und jegliche Orientierungsversuche von Anthrazen auf irgendwelchen Trägern waren auch bei Wahl von Lösungsmitteln mit kleinstem ε negativ!

ε) Zur Prüfung der GAUBERT'schen These, daß orientierte Aufwachsung und Trachtbeeinflussung kausal miteinander zusammenhängen, unternahmen die Verfasser auch Orientierungsversuche von Harnstoff auf (111)-NaCl, und zwar aus verschiedensten Lösungsmitteln. Alle Versuche verliefen völlig negativ. SLOAT und MENZIES glaubten sich hiernach berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß die GAUBERT'sche These unrichtig ist. Merkwürdigerweise haben sie den Versuch nicht nach dem von ihnen selbst in die Orientierungstechnik eingeführten Abscheidungsverfahren aus der Dampfphase wiederholt. Dies wurde bald darauf von

2. C. W. BUNN (57) nachgeholt, der auf diesem Wege mühelos die gesuchten Orientierungen auffand und damit die Frage der Beziehungen zwischen Trachtbeeinflussung und orientierter Aufwachsung zugunsten der GAUBERT'schen These entschieden glaubt. Auch BUNN's Orientierungsversuche sind prinzipiell wichtig und seien darum im folgenden wiedergegeben:

a) Orientierung von Harnstoff auf NH_4Cl und NH_4Br .

Durch Ausscheidung von NH_4Cl und NH_4Br aus wäßriger, harnstoffhaltiger Lösung (Harnstoff: $\text{NH}_4\text{Cl} = 1:6$ bei schneller, $1:12$ bei langsamer Kristallisation) wurden Trägerkristalle von geschlossen würflicher Ausbildung hergestellt und auf ihren (100)-Flächen eine gesättigte Lösung von Harnstoff in Alkohol und Benzol zur Abdunstung gebracht. Die abgeschiedenen Harnstoffkristallite waren ausgezeichnet orientiert. Orientierungsgesetz: (100)- NH_4Cl bzw. (100)- NH_4Br // (001)-Harnstoff; $[110]_G$ // $[100]_{\text{Tr}}$. Die Nadelachsen aller Harnstoffkristallite stehen also genau senkrecht auf den Trägerebenen (Bestätigung durch konoskopische Untersuchung). Das ergibt aus Symmetriegründen je Trägerfläche zwei gleichwertige Orientierungen. Die zugehörigen Gitternetze zeigen die Fig. 8a und b. Nach letzteren besitzt das Ladungsschwerpunktnetz von (001)-Harnstoff bei nahe gleicher Metrik, wie (100)- NH_4Br , antisomorphe Ladungsverteilung, so daß man entsprechend dem Salzpaar NaCl-LiF „energetische Hemmung“ erwarten sollte. Die Schwerpunkte der in Fig. 8a punktiert gezeichneten negativen Ladungen (Carbonyl-Sauerstoff) befinden sich jedoch, anders als beim Salzpaar NaCl-LiF , $1,23 \text{ \AA}$ unterhalb der Ebene der Schwerpunkte der positiven NH_2 -Ladungen und dürften demgemäß schon aus diesem Grunde nicht zu merklicher Auswirkung gelangen. Berücksichtigt man ferner, daß der Wirkungsbereich von NH_2 ($r \sim 1,6 \text{ \AA}$) wesentlich größer ist als jener des Carbonylsauerstoffs ($r \sim 0,6 \text{ \AA}$), so ist man wohl berechtigt, die negativen Ladungszentren gänzlich zu vernachlässigen und nur mit einer gleichförmig positiv besetzten Netzebene zu operieren. Damit ergibt sich die in Fig. 8a und b dargestellte gute dimere 2-dimensionale Gitteranalogie mit beiderseits

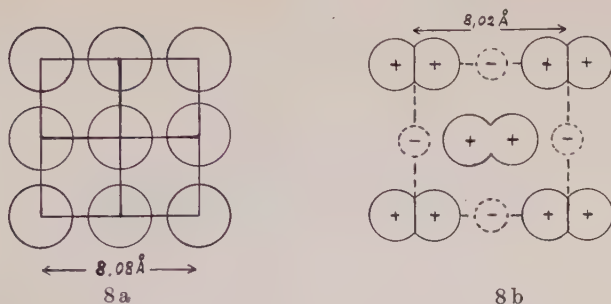


Fig. 8a + b. Orientierte Aufwachsung von Harnstoff auf (001)- NH_4Br (nach BUNN). Affine Netzausschnitte. — 8a. (001)- NH_4Br (Br-Ebene); 8b. (001)-Harnstoff (große Doppelkreise = NH_2 -Gruppen; kleine Kreise = Karbonylsauerstoff).

elektrostatisch aufgeladenen Bausteinen in den korrespondierenden Netzknoten und Verknüpfung durch Pol—Dipol-Bindung (74, 61a). Die vorstehenden energetischen Betrachtungen, zu denen ferner die Berücksichtigung der Reichweite der Kraftfelder der verschiedenen organischen Gruppen gehört, eilen der damaligen Zeit allerdings erheblich voraus und werden in BUNN's Arbeit noch wenig berücksichtigt.

β) Orientierung von Harnstoff auf NaCl.

Da alle Orientierungsversuche von Harnstoff auf NaCl aus Lösungen, wie SLOAT und MENZIES bereits fanden, fehlschlagen, wurde die Methode der Kristallabscheidung aus der Dampfphase (70) versucht. Nach diesem Verfahren ergaben sich sogleich sehr schöne Orientierungen, und zwar auf (111)-NaCl (1 Verwachsungsgesetz) und auf (100)-NaCl (2 Verwachsungsgesetze).

αα) Verwachsungsgesetz auf (111)-NaCl: (111)-Harnstoff // (111)-NaCl; Kante $[111-\bar{1}\bar{1}1]$ -Harnstoff // den drei $[110]$ -Kanten von (111)-NaCl. Das ergibt aus Symmetriegründen 6 gleichwertige Stellungen, von denen 2 in Fig. 9 abgebildet sind. Berücksichtigt man wiederum nur die in der obersten Netzebene befindlichen NH_2 -Gruppen des Harnstoffs, so ergibt sich, wie

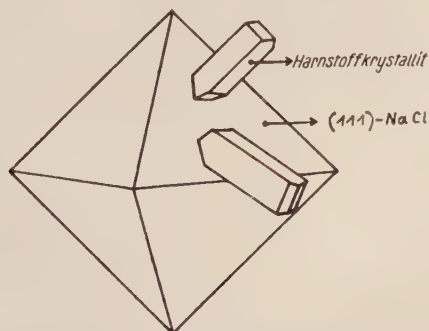


Fig. 9. Orientierte Aufwachsung von Harnstoff auf (111)-NaCl. Morphologische Zeichnung (nach BUNN).

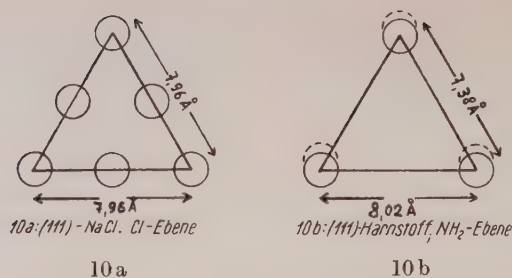


Fig. 10a + b. Orientierte Aufwachsung von Harnstoff auf (111)-NaCl. Affine Netzausschnitte.

Fig. 10a und b zeigt, auch hier gute dimere 2-dimensionale Gitteranalogie mit $\text{NH}_2 \dots \text{Cl}$ -Verknüpfung, also Pol—Dipol-Bindung, hier jedoch gesteigert infolge Salzbildungstendenz (dazu S. 157, 174, 190).

$\beta\beta$) Erstes Verwachsungsgesetz auf (100)-NaCl (selten beobachtet und von BUNN nicht weiter behandelt): $(001)_G // (001)_{\text{Tr}}$; $[100]_G // [100]_{\text{Tr}}$. Die Orientierung ist also analog der Orientierung auf (100)- NH_4Br , aber mit Drehung der Gastebene um 45° . Diese Verwachsung läßt sich bereits mit Hilfe der MÜGGE'schen Idee der „Verwachsungsketten“ (20) erschließen, da (001)-Harnstoff mit (001)- NH_4Br , und dieses wieder mit (001)-NaCl verwächst. Die affinen Gitternetze dieser Orientierung zeigt Fig. 11b und c. Es liegt also wiederum gute dimere 2-dimensionale Gitteranalogie mit Pol—Dipol-Bindung vor.

$\gamma\gamma$) Zweites Verwachsungsgesetz auf (100)-NaCl (häufigster Fall): $(110)\text{-Harnstoff} // (001)\text{-NaCl}$; $[001]_G // [1\bar{1}0]_{\text{Tr}}$ und $[110]_G // [110]_{\text{Tr}}$. Ausweislich der in Fig. 11a und b wiedergegebenen „affinen“ Netzausschnitte erscheint diese Verwachsung strukturell nicht sehr überzeugend. Zwar weisen Wirt und Gast nach $[110]$ vorzügliche 1-dimensionale Gitteranalogie auf (Toleranz $\frac{3}{4}\%$), aber senkrecht zu dieser „affinen“ Gitterrichtung ist die

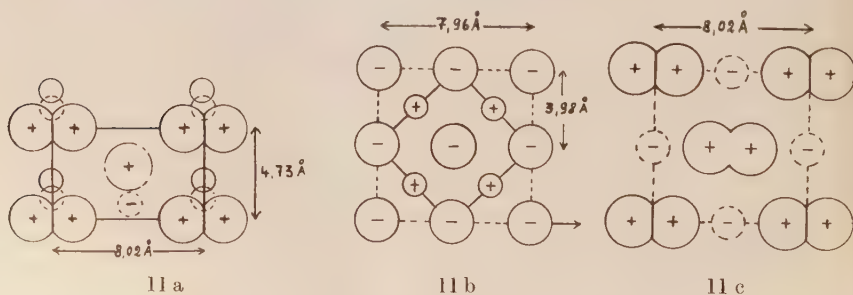


Fig. 11a - c. Orientierte Verwachsung Harnstoff-NaCl (nach BUNN). Affine Netzausschnitte. 11a. $(110)\text{-Harnstoff}$; 11b. $(001)\text{-NaCl}$; 11c. $(001)\text{-Harnstoff}$ (große Doppelkreise = $(\text{NH}_2)_2$; kleine Kreise = Carbonylsauerstoff).

Diskrepanz doch ganz erheblich ($\sim 18\%$!). Nach eigenen⁴⁾ Untersuchungen ergab sich überdies, daß Harnstoff sich nach dem gleichen Gesetz auch auf KCl, KBr und KJ (nach einem anderen Gesetz auch auf LiF und NaF) abscheidet. Das ergibt, wie Tab. 2 zeigt, Toleranzweiten, wie sie bisher nur bei Verwachsungen von Alkalihalogeniden untereinander beobachtet wurden. Auch die Pol—Dipol-Verknüpfung zweier Partner verträgt also, ähnlich der Pol—Pol-Verknüpfung, aber im Gegensatz etwa zur Metall—Ionen-Verknüpfung (vgl. S. 159) hohe metrische Abweichungen, d. h. ihre Valenzrichtungen sind offenbar stark verzerrbar (Näheres s. D II b).

Tabelle 2: Orientierung von Harnstoff auf Alkalihalogeniden

Orientierung: $(110)_G // (001)_{Tr}$; $[e]_G // [1\bar{1}0]_{Tr}$; $[110]_G // [110]_{Tr}$

$[110]$ -Harnstoff = 8,02 Å	Toleranz*)	$[001]$ -Harnstoff = 4,73 Å	Toleranz*)
$[110]$ -NaCl**) = 7,96 Å	+ $\frac{3}{4}\%$	$[1\bar{1}0]$ -NaCl = 3,98 Å	+ 18%
$[110]$ -KCl**) = 8,80 Å	— 9%	$[1\bar{1}0]$ -KCl = 4,40 Å	+ 7,5%
$[110]$ -KBr**) = 9,24 Å	— 13%	$[1\bar{1}0]$ -KBr = 4,62 Å	+ 2%
$[110]$ -KJ**) = 9,94 Å	— 19%	$[1\bar{1}0]$ -KJ = 4,94 Å	— 5%

*) Bezogen auf den jeweiligen Träger. **) Doppelperiode.

Gemäß Tab. 2 weisen die affinen Netzausschnitte dieser Verwachsung jeweils eine Gitterperiode mit mäßiger bzw. geringer Toleranzbeanspruchung auf (impfbeherrschende Gitterlinie), während die andere Gitterperiode (die die seitliche Aneinanderreihung der Hauptimpflinien regelt), ganz erhebliche lineare Abweichungen besitzen kann. Wie später zu zeigen ist, beobachtet man derart unterschiedliche Toleranzbeanspruchungen insbesondere bei den organischen Substanzen recht häufig (75a, 61a), so daß man zu dem Schluß gedrängt wird, daß es sich in vielen dieser Verwachsungsfälle gar nicht um volle 2-dimensionale Orientierung handelt, sondern um laufende Übergänge von 2- zu 1-dimensionaler Orientierung (Näheres s. D II a).

Wenn Trachtbeeinflussung und orientierte Kristallverwachsung wirklich kausal miteinander zusammenhängen, so sollte man nach Vorstehendem Trachtbeeinflussung von NaCl durch Harnstoff nach (111) und (100) erwarten. Da jedoch auch quantitative Vermessungen der Wachstumsgeschwindigkeiten von (100)-NaCl und (111)-NaCl in harnstoffhaltigen Lösungen nur starke Wachstumshemmung für (111), aber keine merkbare Veränderung für (100) ergeben haben (76), so können Orientierungsphänomene mögliche, vielleicht sogar notwendige (vgl. jedoch 6b!), nicht aber hinreichende Faktoren für Trachtbeeinflussung sein. Zur Erklärung des unterschiedlichen Einflusses der Orientierung auf die Tracht weist BUNN darauf hin, daß die Verwachsung nach (111)-NaCl eine weit dichtere Packung und damit einen weit festeren Adsorptionsverband ermöglicht als jene nach (100)-NaCl, womit er den damals noch gänzlich undurchsichtigen verknüpfenden Kräften die Entscheidung zuschiebt.

⁴⁾ Unveröffentlicht

e) Orientierung metallischer Partner

Von grundsätzlichem Interesse nach Methode und Ergebnissen sind auch die mannigfaltigen Orientierungsbefunde der Arbeitskreise KIRCHNER — LASSEN — BRÜCK — RÜDIGER (77—80) und FINCH u. Mitarb. (81—83) an metallischen Substanzen mit ihresgleichen und mit nichtmetallischen Substanzen. Methodisch interessiert an diesen Untersuchungen besonders die technische Durchbildung des von SLOAT und MENZIES (70) bereits benutzten Abscheidungsverfahrens aus der Dampfphase zum Hochvakuum-Molekularstrahl-Verfahren, die gesteuerte Abscheidung des Gastes in Form dünnster Häute und die Erfassung der ersten Gastnetzebenen mittels des Verfahrens der Elektronenbeugung. Aber auch die Orientierungsbefunde an sich sind von prinzipiellem Interesse, weil sie erstmals das Verwachsungsverhalten metallischer Substanzen auf breiterer Basis zu studieren gestatteten. Ergebnisse:

1. Metallische Partner — Ionenkristalle.

a) Nach LASSEN und BRÜCK (78, 79) gelingt es, die verschiedensten Metalle, z. B. Ag, Cu, Au, Al, Co, Pd, Ni, Fe, Cr, durch Vakuum-Sublimation orientiert auf Steinsalz-Spalttäfelchen (desgl. auf KCl) abzuscheiden, wenn man den Träger während der Abscheidung auf eine für jedes Metall charakteristische Temperatur aufheizt. Ohne Trägersaufheizung erfolgt der Substanzabsatz im allgemeinen völlig regellos. Dichte der Aufdampfschichten 1—100 m μ . Ergebnisse:

Die benötigten Aufheizungstemperaturen und die mittels des Verfahrens der Elektronenbeugung bestimmten Orientierungen einer Anzahl von Gastsubstanzen gibt Tab. 3 (nach LASSEN und BRÜCK) wieder.

Tabelle 3: Orientierte Metallabscheidung auf (100)-NaCl

Träger (100)-NaCl		T—T*)	[100] _{Tr} 5,63 Å	[010] _{Tr} 5,63 Å
Gast	Ag fz.	150°C	[100] 4,08 Å	[010] 4,08 Å
	Au fz.	400°C	[100] 4,07 Å	[010] 4,07 Å
	Al fz.	440°C	[100] 4,04 Å	[010] 4,04 Å
	Cu fz.	300°C	[100] 3,61 Å	[010] 3,61 Å
	Pd fz.	250 C	[100] 3,86 Å	[010] 3,86 Å
	β -Co fz.	540°C	[100] 3,55 Å	[010] 3,55 Å
	Fe rz.	540°C	[110] 4,03 Å	[110] 4,03 Å
	Cr rz.	540°C	[110] 4,03 Å	[110] 4,03 Å

*) Trägertemperatur.

Wie die Tabelle zeigt, sind alle fz.-Metalle achsenparallel, die 2rz-Metalle hingegen unter Drehung ihres Netzes um 45° mit der Unterlage verwachsen. Alle Orientierungen weisen denkbar schlechte Strukturanalogien auf (Toleranzweite um 35 %) und wecken damit von vornherein den Verdacht der Pseudoverwachsung. Untersuchungen von G. MENZER (84) zeigten auch bald

darauf, daß die von LASSEN und BRÜCK angegebene achsenparallele Orientierung der fz.-Partner zwar als gesichert anzusehen ist, daß die Verwachsung aber unter komplizierter Verzwilligung der aufwachsenden Silberkristallite nach (111) und Ausbildung einer „Pseudowürfelfläche“ erfolgt ist (vgl. auch 83)! Es wäre daher gänzlich müßig, nach hinreichenden Analogien für die beiderseitigen (100)-Netze zu suchen, wenn nicht andere Ergebnisse der Verfasser und neuere Untersuchungen (80 S. 523; 86) auch die Möglichkeit einer einfachen Verwachsung von NaCl mit Ag über (100) erwiesen hätten. Beide Metallgruppen besitzen nun rein metrisch, worauf L. ROYER (85) und G. MENZER (84) bereits hingewiesen haben, eine sehr gute Übereinstimmung der (100)-Netze, wenn man alle Metallgitter um 45° dreht. Das ergibt die in Fig. 12a—c abgebildeten Netzausschnitte. Es koinzidieren dann also [110]-NaCl, [110]-Fe und [100]-Ag. Bei einer derartigen Koordinierung würden jedoch nur 50 % aller Bausteine anziehend, die restlichen wegen der gegensinnigen Aufladung aber abstoßend wirken, so daß man nunmehr in größte energetische Schwierigkeiten käme. Nach ROYER (vgl. S. 149) läge Antisomorphie vor, es sollte also keine Verwachsung eintreten. Sie erscheint aber trotzdem möglich, wenn man gemäß S. 160 den Unterschied der Bindungszustände und damit der Reichweiten der korrespondierenden Wirkungssphären heranzieht. Bei ROYER's Beispiel handelte es sich um 2 rein ionogene Partner, bei denen die Abstoßungskräfte relativ langsam abklingen. Im vorstehenden Falle liegt jedoch eine Pol—Bildpol-Verknüpfung vor (61a), bei der Radius und Polarisierbarkeit des abstoßenden Na^+ klein, Radius und Polarisierbarkeit des anziehenden Cl^- groß sind. Man kann also wohl annehmen, daß die verknüpfenden Kräfte $\text{Cl}^- \dots \text{Ag}$ die abstoßenden Kräfte $\text{Na}^+ \dots \text{Ag}$ überkompensieren. (Die diesbezüglichen Überlegungen von G. MENZER (84) erscheinen mir nicht haltbar; insbesondere ist nicht einzusehen, warum das Na^+ -Ion des Trägers sich gegenüber dem aufwachsenden Ag-Atom als neutrales Atom verhalten soll).

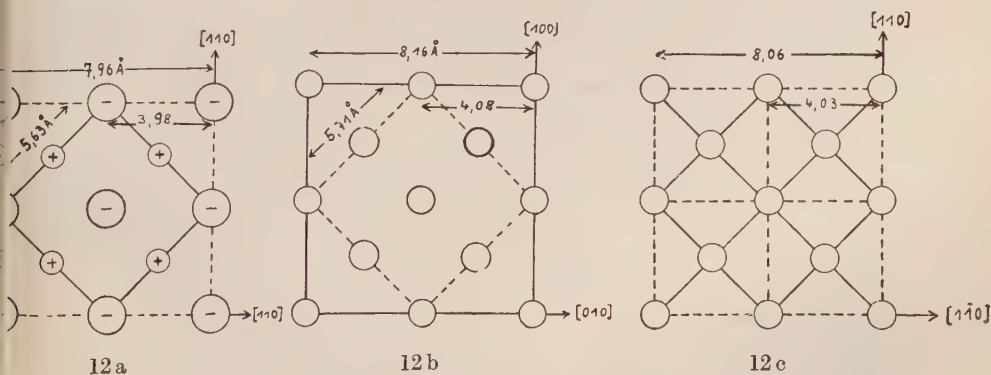


Fig. 12a—c. Orientierte Verwachsung NaCl-Silber und NaCl— α -Eisen. Affine Netzausschnitte. — 12a. (001)-NaCl; 12b. (001)-Ag; 12c. (001)— α -Eisen.

Von größtem Interesse sind auch die weiteren Orientierungsbefunde der Verfasser:

Au und Al scheiden sich auf (100)-NaCl auch nach einem zweiten Gesetz ab: (111)-Al bzw. -Au // (100)-NaCl; [110]-Al bzw. -Au // [100]-NaCl und umgekehrt: NaCl auf Ag (bei $T = 340^\circ$) mit (111)-NaCl // (100)-Ag; [110]-NaCl // [100]-Ag; $[\bar{1}\bar{1}2]$ -NaCl // [010]-Ag. Das ergibt bei mäßiger bzw. geringer Bausteinverschiebung die in Fig. 13a und b wiedergegebene überraschend gute Strukturanalogie. Es liegt also, wie bereits für Harnstoff-NaCl gezeigt wurde (S. 162) eine vorzügliche Periodenübereinstimmung vor, nämlich für [110]-NaCl und [100]-Ag (impfbeherrschende Gitterlinie, 61a)) bei erträglicher Abweichung der seitlichen Abstände (rd. 12 %) dieser dicht gepackten, durch Pol-Induktionsbindung mit der Unterlage verknüpften Ketten.

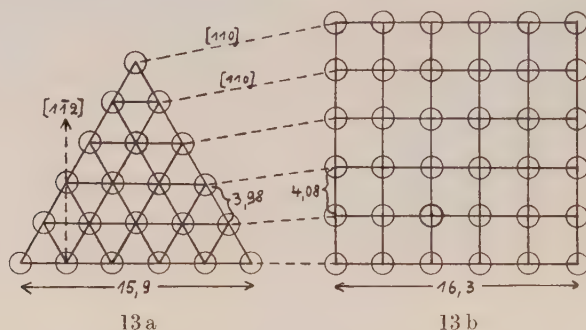


Fig. 13a + b. Orientierte Verwachsung NaCl-Silber. Affine Netzausschnitte. — 13a. (111)-NaCl (Cl-Ebene); 13b. (001)-Ag.

Nach G. W. JOHNSON (86) lassen NaCl und Ag sich ferner über (111) beider Partner zur Verwachsung bringen, eine Orientierung, die eine metrische Toleranz von 38 % beanspruchen würde. Da beiderseits ein gleichnamig besetztes, trigonales Gitternetz vorliegt, könnte die Verwachsung vielleicht als polymere Gitteranalogie verstanden werden ($2 \times [110]\text{-NaCl} \sim 3 \times [110]\text{-Ag}$).

Gemäß Vorstehendem ergeben sich insgesamt die folgenden echten Verwachsungen (ohne Pseudoverwachsungen):

BRÜCK	$\left\{ \begin{array}{ll} (111)\text{-Au} & \text{auf } (100)\text{-NaCl} \\ (111)\text{-Al} & \text{auf } (100)\text{-NaCl} \\ (111)\text{-Ag} & \text{auf } (100)\text{-NaCl}^*) \end{array} \right\}$	gemäß Fig. 13a und b
RÜDIGER	(100)-Ag auf (100)-NaCl**); (45°-Drehung der Netze zueinander)	
BRÜCK	(111)-NaCl auf (100)-Ag (gemäß Fig. 13a und b)	
JOHNSON	$\left\{ \begin{array}{l} (100)\text{-NaCl auf } (100)\text{-Ag (45°-Drehung der Netze zueinander)} \\ (111)\text{-NaCl auf } (111)\text{-Ag (achsenparallel)} \end{array} \right\}$	

*) Nicht angegeben, aber sicher darstellbar. **) Bei höherer Temperatur.

Auf (100)-NaCl läßt sich Ag also sowohl nach (100) als auch nach (111) abscheiden, und umgekehrt vermag (100)-Ag sowohl mit (111)-NaCl als auch mit (100)-NaCl orientiert zu verwachsen. Solche Mehrfach-Orientierungen eines Gastkristalls auf derselben Trägerfläche sind nun keineswegs Ausnahmen, sondern offenbar, wie die Versuche von A. NEUHAUS und W. NOLL (87a) an einer ganz anderen Substanzkombination gezeigt haben, der Regelfall. Es ist hiernach nicht recht ersichtlich, wie man G. W. JOHNSON's Abb. 1 (86-Nature), die als orientierte Abscheidung von NaCl auf einem polykristallinen Ag-Blech bezeichnet ist, aber ausschließlich würfliche Gastkristallite zeigt, deuten soll. Enthielt das polykristalline Ag-Blech tatsächlich nur (100)-Lagen oder waren auch (111)-Bereiche vorhanden, die ja auch mit (100)-NaCl orientiert verwachsen können, oder handelt es sich z. T. nur um energetische Orientierungen (vgl. S. 140)? Ähnliche Möglichkeiten, wie für (111)-Ag und (100)-NaCl lassen sich in diesem Fall ferner für gewisse (hhl)-Flächen voraussagen, so daß man vor einer zu einfachen Ausdeutung solcher Aufwachsungsbilder warnen muß⁵⁾.

Ag, Pd und Ni lassen sich bei 150° bzw. 250° bzw. 410° auch auf (001)-KCl in gleicher Orientierung, wie auf (001)-NaCl, abscheiden. Die Aufheizungstemperaturen des Trägers sind gegenüber NaCl also nicht wesentlich geändert. Um so schwieriger gestalten sich bei achsenparalleler Verwachsung aber die Toleranzverhältnisse, da die metrischen Differenzen nunmehr rd. 50—60 % betragen. LASSEN und BRÜCK ziehen hieraus die ohne Zweifel unbegründete Folgerung, daß der metrische Faktor gänzlich unwichtig für Orientierungen ist. Vergleicht man jedoch die bei allen gesicherten Verwachsungen beteiligten [110]-Perioden von NaCl (3,98 Å) und KCl (4,38 Å) mit der ebenfalls allgemein beteiligten [100]-Periode der 3 Metalle (4,08 Å bzw. 3,86 Å bzw. 3,52 Å), so ergeben sich bei ihrer Koinzidenz die folgenden durchaus erträglichen Toleranzbeanspruchungen: + 2,5 % bzw. — 3 % bzw. — 11 % für NaCl und — 7 %—12 % bzw. — 19,5 % für KCl (%-Gastabweichung bezogen auf den jeweiligen Gitterträger). Das sind Toleranzen, die durchaus plausibel erscheinen, wenn man bedenkt, daß die Vakuumsublimation naturgemäß zur Ausbildung extrem instabiler Zustände neigt.

Die rz-Metalle Fe und Cr vermögen sich auf (100)-NaCl bei stark gesteigerter TT in 3 verschiedenen Orientierungen abzuscheiden, und zwar nach (001), (110) und (111). Für die Abscheidungen nach (001) und (111) gelten sinngemäß, d. h. nach Drehung des Gastnetzes um 45°, die für Ag und Au bereits aufgezeigten Analogien (s. Fig. 12a und b und 13a und b). Die Abscheidung auf (110)-NaCl soll parallele [100]-Perioden von Gast und Träger besitzen. Sie wirft damit die gleiche Problematik auf, wie die achsen-

⁵⁾ Es sei hier erlaubt darauf hinzuweisen, daß diese Methode zum Nachweis von Orientierungen im Institut des Verfassers schon seit 1943 laufend geübt wird und daß entsprechende Orientierungsbilder, und zwar unter Benutzung der weit günstigeren organischen Substanzen als Strukturindikatoren, z. B. Alizarin für Ag-Einkristallhäute (Abb. 8), in einer Reihe von Vorträgen seit 1943 bereits gezeigt worden sind. (Näheres s. 75e.)

parallelen Aufwachsungen der fz.-Metalle bzw. die Diagonalverwachsungen der rz.-Metalle auf (100)-NaCl. Wenn die Orientierungsbestimmung also richtig ist, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, so dürfte es sich wohl wiederum nicht um eine aktive, sondern um eine Pseudoverwachsung im Sinne MENZER's handeln (84). Bei Erwärmung des Trägers auf 540°, der Grenzleistung der Apparatur, verschwanden übrigens 2 Orientierungen mehr und mehr zugunsten der Orientierung nach (100). Die Gleichgewichtslage wurde bei dieser Temperatur jedoch noch nicht erreicht, so daß eine endgültige Aussage noch aussteht. Interessant ist an diesem Beispiel besonders die erstmalige Feststellung der Abhängigkeit der Orientierung von der Trägertemperatur!

Au läßt sich bei 250° orientiert (achsenparallel, also isomorph) auf Ag, dieses aber erst bei 300° orientiert auf Au abscheiden. Die Orientierungstemperatur ist also offenbar von Stoffart und Ordnungszustand beider Partner abhängig, wie insbesondere Versuche von NEUHAUS u. Mitarb. (87a—d) an anderen Systemen, und eindeutiger als hier, zeigen.

Um ihre hinsichtlich der azimuthalen Struktur analogien der Partner schlecht verständlichen Orientierungsbefunde begreiflich zu machen, stellen die Verfasser die von GOTTFRIED und HERLINGER (55) bereits verfochtene These auf, daß die Summe der Entfernungen der korrespondierenden Bausteine von Träger und Gast ein Minimum anstrebt. Das widerspricht aber sowohl den allgemeinen Erfahrungen über Keimbildung und Wachstum der Kristalle (s. Abschn. B, II, b, c) als auch den vielfältigen Erfahrungen über Kristallorientierungen (2, 10, 61), nach denen die verwachsenden Kristallflächen und -Kanten stets besonders niedrig indiziert sind, also geringste Abstände innerhalb der Fläche (azimutal) aber größte Abstände vertikal zu ihnen aufweisen. Nach der These der Verfasser sollten Verwachsungen aber bevorzugt nach locker besetzten Kristallebenen erfolgen, denn sie sind die Netzebenen mit kleinsten Vertikalabständen, d. h. nach Netzebenen mit größtem (!), statt, wie alle Theorie und Praxis zeigen, mit kleinstem 2-dimensionalen Keimbildungsaufwand (vgl. jedoch D IIIc). Die Theorie der Verfasser wird schon von späteren Arbeiten der eigenen Schule (80) nicht bestätigt.

Die vorstehenden Untersuchungen bringen unzweifelhaft wichtige und neuartige Befunde, deren Tragweite offenbar lange Zeit nicht erkannt worden ist (vgl. B III g), aber sie begnügen sich mit recht unzulänglichen strukturellen Betrachtungen. Spätere Arbeiten haben einige Unzulänglichkeiten und Widersprüche bereits geklärt (84), andere dürften mit den extrem gleichgewichtsfernen Bedingungen der benutzten Dampfstrahlmethode zusammenhängen und darauf zurückzuführen sein, daß nicht alle angegebenen Orientierungen stabile Zustände bzw. überhaupt azimutal definierte eigenkristallene Ordnungszustände repräsentieren (vgl. D IIa).

β) O. RÜDIGER (80). In Fortsetzung der Untersuchung von LASSEN und BRÜCK hat O. RÜDIGER die Metalle Ag, Au und Pd auf Glimmer, Calcit, Fluorit, gewachsenen Quarzebenen und Quarzglas unter Trägererwärmung zur Abscheidung gebracht und die in Tab. 4 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten:

Tabelle 4: Orientierte Abscheidung von Ag, Au und Pd auf erwärmten, anisotropen und amorphen Trägerflächen (n. O. RÜDIGER)

Gast	affine Gastfläche	Trägerflächen					
		(100)-NaCl BRÜCK	Glimmer (001)	Calcit (10 $\bar{1}$ 1)	Fluorit (111)	Quarz (10 $\bar{1}$ 0)	SiO ₂ -Glas poliert
Ag	111	—	150°	470°	500°	—	(600—800°*)
	100	150°	—	510°	—	—	
	110	—	—	—	—	—	
Au	111	—	450°	360°	380°	560°	450°; 600° 750°*)
	100	400°	—	(470°*)	—	—	
	110	—**)	—	510°	—	—	
Pd	111	—	470°	400°	400°	(540°*)	540°*)
	100	250°	—	(420°*)	—	—	
	110	—	—	490°	—	—	

*) Keine vollständige azimutale Orientierung.

**) BRÜCK's Orientierung nach (110)-Au wurde nicht wiedergefunden.

Zur Tabelle: Besonders CaCO₃ weist also für jedes Metall als Funktion der TT mehrere Orientierungen auf, und zwar (111) stets bei niedrigster, (100) bei mittlerer und, soweit vorhanden, (110) bei höchster TT. Aber nicht alle Orientierungen sind echte, azimutal definierte! So beginnt die 1. Au-Orientierung auf Calcit z. B. ab 250° nach (111), wird mit steigender TT vollkommener und hat ihr Maximum bei 360°. Bei TT-Steigerung über 400° hinaus tritt mehr und mehr Desorientierung ein und bei 460° erneut Orientierung, nunmehr nach (100). Für (111) treten 2 Stellungen auf: [110]-Gast // den Rhomboederkanten und [1 $\bar{1}$ 2]-Gast (Höhenlinien im gleichseitigen Dreiecknetz von (111)-Au) // den Rhomboederkanten. Bei 510° schließlich legt sich (110)-Gast // zur Trägerebene. Merkwürdig sind bei der allgemein vorzüglichen zweidimensionalen Beweglichkeit der Ag-Atome die hohen TT für Ag auf Calcit und Fluorit als Träger. Interessant ist auch das Aufwuchsverhalten der Metalle auf gewachsenen Quarzflächen und auf Quarzglas. Quarzglas: Beginn der **nicht azimutalen** Orientierung bei $\sim 350^\circ$; erstes Maximum bei 450°; zweites bei $\sim 600^\circ$ und drittes bei 750° in allen Fällen mit (111)-Au als Auflagerungsebene. Die Ursachen der verschiedenen Orientierungen und Desorientierungen sind nicht bekannt, vielleicht spielen Modifikations-Umsprünge des Trägers eine Rolle. Im übrigen handelt es sich hier naturgemäß um rein energetische Orientierungen (Textur) (vgl. S. 140).

Für Bergkristall als Träger wurden TT bis 570° benutzt, um den Modifikationsumsprung zu vermeiden. Aus einem Dauphinée-Kristall wurden Platten von $2 \times 1 \text{ cm}^2$ herausgeschnitten, mit Chromschwefelsäure gereinigt und bedampft. Ergebnis: Orientierung aller 3 Gastmetalle ausschließlich

nach (111), und zwar azimuthal undefiniert, also nur energetisch (Textur). Das ist nach NEUHAUS und NOLL auch ohne weiteres verständlich, da ein wirksamer Einfluß des Trägers erst bei wesentlich höheren TT erwartet werden kann (B III g).

2. Metallische Partner unter sich.

a) FINCH und QARREL (81a und b) dampften Mg, Zn und Al im Hochvakuum auf dünne Pt-Schichten als Träger (receiver substrate), die ihrerseits durch Kathodenzerstäubung auf Quarzglas hergetellt worden waren. Die so erhaltenen Träger- und Gastschichten (reception metals) waren im allgemeinen polykristallin-unorientiert. Durch gleichzeitige oder nachträgliche Trägererwärmung, gemäß KIRCHNER u. Mitarb. (77—80), ließen sich die Pt-Schichten zwar in einkristalline, aber nicht in azimuthal orientierte (100)-Schichten umwandeln. Die hierauf abgesetzten Al-Häute waren ebenfalls einkristallin und naturgemäß zu letzteren echt orientiert. Die Verwachsung erfolgt achsenparallel mit (100) als Verwachsungsebene. Im einzelnen ergab sich, daß allerdünnste Aufdampfschichten bis $\sim 100 \text{ \AA}$ wesentlich verkleinerte und dem Träger gut angepaßte Elementarperioden innerhalb der Verwachsungsebene (basal plane deformation), aber nahe unveränderte Perioden vertikal zu ihr besaßen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$a_0\text{-Pt} \quad (\text{Träger}) = 3,90 \text{ \AA}$$

$$a_0\text{-Al} \quad \text{in der Verwachsungsebene} = 3,91 \text{ \AA} \text{ statt normal } 4,05 \text{ \AA}$$

$$a_0\text{-Al} \perp \text{ zur Verwachsungsebene} = 4,03 \text{ \AA} \text{ statt normal } 4,05 \text{ \AA}.$$

Mit steigender Schichtdicke verschwindet diese Deformation des Gastgitters mehr und mehr und die Werte gehen in die normalen Röntgenwerte über. FINCH und QUARREL schließen hieraus überflüssigerweise, wie schon H. SEIFERT (4) feststellt, auf eine tetragonal-pseudokubische Modifikation des Al als Übergangsschicht zwischen Pt-Unterlage und undeforrierter Al-Oberschicht und folgern weiter, daß die ankommenden, gemäß Elektronen-Interferenzbefund atomaren Al-Teilchen unter dem richtenden Trägereinfluß ihre Positionen unter Zwang einzunehmen genötigt waren. Das ergibt dann das obige erzwungene erste Al-Netz mit der wesentlich dichteren a_0 -Periode $3,91 \text{ \AA}$ statt $4,05 \text{ \AA}$. Dieses erste Netz richtet, bei etwa normalem Vertikalabstand, wiederum das nächste Al-Netz und so fort, bis die Zwangsverkürzung der Azimutalperioden Schritt für Schritt abgeklungen ist. Damit dürften zum erstenmal experimentelle Unterlagen beigebracht worden sein für die diskreten Positionen der Gastbausteine auf der orientierenden Trägerfläche, insbesondere für die Tatsache der längst gefolgerten Verspannungen und Zwangszustände bei Verwachsung von Partnern mit abweichenden Gitterabständen. Es ergibt sich also, daß die für die Verspannung notwendige Anpassung von Wirt- und Gastgitter nahezu ausschließlich zu Lasten des Gastes geht und daß die Gastebene hierbei im wesentlichen nur azimuthal, kaum vertikal deformiert wird. Der Orientierungsvorgang ist also bis in die atomaren Dimensionen hinein wesentlich eine azimuthale, also 2- bis 1-dimensionale Angelegenheit.

Unverständlich ist nach diesen Ergebnissen die Ansicht der Verfasser über die energetische Natur des Verbandes Wirt—Gast. Dieser soll wegen der leichten Abreibbarkeit der Gastschichten nicht auf Valenzbetätigung d. h. auf 2-dimensionalen Legierungsbildung beruhen, sondern nur locker adsorptiver Natur sein. Es ist aber kaum vorstellbar, daß bloße Adsorptionskräfte befähigt sein sollen, die festgestellten starken Deformationen der Gastgitterpositionen zu erzwingen. Im übrigen steht die an einem ganz anderen System neuerdings erwiesene (87) Hauptvalenzbetätigung zwischen Wirt und Gast durchaus nicht in Widerspruch mit der leichten Abreibbarkeit der Gastschichten, denn diese befinden sich in einem doppelt verspannten, also sehr instabilen Zustand, einmal wegen der abweichenden Wirt—Gast-Perioden, zum anderen, weil sie bei erhöhter TT entstanden sind und durch die Abkühlung erneute Spannungen erhalten. Es ist daher gar nicht verwunderlich, daß ein derart stark vorbelasteter Verband schon bei geringer zusätzlicher äußerer Beanspruchung endgültig zerreißt.

Einige weitere zufällige Orientierungsbeobachtungen machten FINCH u. Mitarb. (88) gelegentlich von Untersuchungen über „Catalytic properties in structures of metal fields“.

β) Ganz ähnliche Anpassungserscheinungen der ersten Gastnetzebenen an die Trägerebene fanden auch MEHL u. Mitarb. (89) bei nachträglicher Oxydation von Fe zu FeO (vgl. B III f) sowie W. COCHRANE (90) bei der orientierten elektrolytischen Abscheidung von Co- und Ni-Häuten auf einem Kupfer-Einkristall. Die Orientierung erfolgte beiderseits über (110), ist also offenbar achsenparallel. Für die beiderseitigen [100]-Perioden ergab sich mittels Elektronenbeugung: [100]-Ni der Aufwachsungsschicht = 3,60 Å (normal 3,52 Å); [100]-Cu (Träger) = 3,61 Å. Der Träger hat also auch in diesem Falle dem Gast seine eigene Periode weitgehend aufgezwungen, während er selber praktisch undeformiert bleibt. Die Anpassung, hier Aufweitung, geht mithin wiederum nahezu ausschließlich zu Lasten des Gastes.

γ) Nach G. NATTA (91), der ebenfalls verschiedene Metalle auf Cu als Träger zur Abscheidung brachte, hängt die Deformation in der Verwachsungsschicht weiterhin davon ab, ob der Gast einen größeren oder kleineren Atomradius besitzt als der Träger. Hat der Gast den größeren Radius, z. B. Pt, Pd, Ag auf Cu, so ergeben sich für die erste Gastebene mittlere Werte zwischen Wirt und Gast, also kleinere Werte als normal. Im umgekehrten Falle (z. B. Pt auf Ag) wird die kleinere Gastperiode auf jene des Wirtes geweitet. Auch hieraus folgt also, daß die Deformation fast ausschließlich zu Lasten der ersten Gastebenen geht, daß die obersten Netzebenen des Trägers also nicht nennenswert verändert werden.

δ) Im Rahmen eines zusammenfassenden Vortrags über die „Kristallstruktur kathodischer Niederschläge“ hat G. FINCH (92) ganz neuerdings die Orientierungserscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen auf Cu und Fe als Träger behandelt, einige neue Orientierungen bekanntgemacht und interessante allgemeine Gesetzmäßigkeiten über Bau und Textur dieser Niederschläge formuliert.

Je nach Abscheidungsbedingungen (chemische Natur, Konzentration, Temperatur der Elektrolytflüssigkeit, Lösungsgenossen = Inhibitoren,

Temperatur der Trägerelektrode, Stromdichte, Badspannung usw.) werden 3, nach Struktur und Textur völlig verschiedene, Ausbildungsweisen der Gast-schichten erhalten:

Kornwachstum der Gastkristallite entsteht bei starker Bewegungshemmung der abzuscheidenden Me-Ionen in der Badflüssigkeit und auf der Trägerkathode.

Nadelwachstum der einzelnen Gastkristallite tritt ein bei mäßiger Bewegungshemmung der abzuscheidenden Me-Ionen auf der Trägerkathode und in der Badflüssigkeit. Bei Nadelwachstum stellt sich die dichteste Gast-netzebene und in ihr wiederum die dichteste Gittergerade senkrecht zur Unterlage. Es entsteht also keine echte „azimutale“, sondern nur „Textur-orientierung“.

Breitenwachstum der einzelnen Gastkristallite entsteht bei hoher Beweglichkeit der abzuscheidenden Me-Ionen in der Badflüssigkeit und auf der Trägerkathode. Nur bei Breitenwachstum erfolgt Parallellagerung der dichtest gepackten Gastnetzebenen zur Trägerfläche. Dieser Wachstumstyp entspricht also dem idealen Tangentialwachstum im Sinne der Kristallwachstumstheorie (B II b, c).

Bei den Bedingungen des Breitenwachstums erwiesen sich die abge-schiedenen Metalle (Au, Ag, Cu, Ni, Co, Cr, Cd) auf Cu und Fe als Kathode im allgemeinen orientiert, gleichgültig ob die Trägerebene einkristallin oder polykristallin war. Insbesondere beginnt das Wachstum der Gasts substanz stets orientiert und wächst bei einkristalliner Unterlage auch orientiert weiter, und zwar nachweislich bis zu Dicken von 10 μ . Bei polykristalliner Unterlage werden die ebenfalls orientiert beginnenden Abscheidungen auf den Kornfeldern bald von den schneller wachsenden, unorientierten Korngrenzbezirken überwuchert, und zwar je nach Korngröße der Unterlage schneller oder langsamer.

Einzelne Orientierungsbefunde: Ag, Au, Cu, Ni, Co orientierten achsenparallel auf verschiedenen Cu-Netzebenen, und zwar Ag, Cu, Au gut, Ni, Co mäßig. Negativ waren Cr und Cd. Der Befund ist verständlich. Die ersteren 5 Gäste kristallisieren im Cu-Typ, die 2 letzteren im Mg-Typ. Au und Ag lassen sich orientiert auf α -Fe abscheiden, nicht aber Cu, Ni und Cr. Für Au und Ag gilt folgendes Gesetz: $(001)\text{-Au} // (001)\text{-Fe}$; $[100]\text{-Au} (4,07 \text{ \AA}) // [110]\text{-Fe} (2,86 \cdot \sqrt{2}) = 4,0 \text{ \AA}$. Die metrische Analogie ist also vorzüglich. Als Toleranzgrenze Metall—Metall wird allgemein rd. 15 % gefunden.

3. Aufbau und Bildungsmechanismus der Aufdampfschichten

Die ersten Strukturuntersuchungen an Aufdampfschichten wurden wohl von KIRCHNER u. Mitarb. (77—80) mittels der Elektronenbeugungsmethoden vorgenommen. Hierbei ließen sich die dickeren Schichten (rd. 100 m μ), eben ihrer Dicke wegen, nur nach dem Rückstrahlverfahren untersuchen, während dünnere bis sehr dünne ($< 20 \text{ m}\mu$) durchstrahlbar waren. Die Auswertung dieser Diagramme ergab, daß dicke Schichten im allgemeinen gute Orientierung aufwiesen, dünne Schichten hingegen schlechte, und zwar um so schlechtere, je dünner sie waren. Die Orientierungsgüte der letzteren ließ

sich durch Trägererwärmung aber wesentlich verbessern. Dieser Befund führt KIRCHNER u. Mitarb. zu folgender Deutung: Die zuerst angelegten, also dem Träger unmittelbar aufliegenden Gastschichten sind schlecht geordnet; mit wachsender Dicke bessert sich die Ordnung und bei rd. 100 μ liegen, sofern überhaupt Orientierung besteht, zur Unterlage gut orientierte quasi-einkristalline Mosaikschichten vor. Bei Trägererwärmung über die für dicke Schichten notwendige TT hinaus setzt die Orientierung schon in trägernäheren Gastebenen ein als sonst, so daß auch dünne Schichten im Durchstrahlungsbild, also als Summeneffekt über alle Gastebenen, überwiegende Ordnung aufweisen.

Aus vorstehenden Befunden leiten KIRCHNER u. Mitarb. die folgenden Vorstellungen für den Bildungsmechanismus der Aufdampfschichten ab (77a und b, 78 b, 80): Zunächst Bildung isolierter, teils orientierter, teils nicht orientierter kleinster Gastkriställchen (Keime). Für den besonderen Fall der Aufdampfung einer 10 Å dicken Schicht von Ag auf NaCl bei TT = 200° ergab sich z. B. eine Lineargröße dieser Kriställchen von rd. 60 Å und ein mittlerer Abstand voneinander von rd. 80 Å (80). Bei weiterer Substanzzufuhr sollen nun die orientierten Kriställchen schneller wachsen als die nicht orientierten (vgl. jedoch FINCH S. 172!) und bei genügend großen Schichtdicken schließlich die gesamte Oberfläche überdecken. Eine stichhaltige Begründung für das schnellere Wachstum der orientierten Teilchen wird nicht gegeben; es ist auch nicht klar ersichtlich, was unter schnellerem Wachstum verstanden wird, vermutlich das allseitig gedachte lineare Wachstum. Die experimentellen und die theoretischen Ergebnisse des Kristallwachstums (B II b und c) und der Keimbildung zeigen aber, daß man sorgfältig zwischen Tangential- und Normalenwachstum unterscheiden muß. Da alle Orientierungsabscheidungen nach Flächen kleinster Indizes erfolgen (s. Kritik zu LASSEN und BRÜCK S. 168), so kann KIRCHNER's Vorstellung vom schnelleren Wachstum der orientierten Keime sinngemäß nur als schnelleres Tangential-Wachstum, aber langsamerer Normalen-Wachstum verstanden werden, während umgekehrt die nicht orientierten Keime schnelleres Normalenwachstum aber langsamerer Tangentialwachstum aufweisen. Das würde dann pilzförmiges Wachstum der orientierten und tannenförmiges Ausspitzen der unorientierten Keime ergeben und damit nach einer gewissen, mit Steigerung der TT geringer werdenden Dicke ein Zusammenwachsen aller orientierten Bereiche zu einer einkristallinen Mosaikschicht. Eine solche Ausdeutung des Befundes von KIRCHNER u. Mitarb. stünde zugleich im Einklang zu den Ergebnissen und Ausdeutungen von G. J. FINCH für den hier allein interessierenden Fall des Breitenwachstums (vgl. S. 172). Nach FINCH und QUARREL ist ferner für die trägernahen Gastebenen der orientierten Keime eine mit der Entfernung von der Trägerebene abklingende Anpassung der Gastebenen an die Trägerebene und damit eine, je nach beanspruchter Toleranz, mehr oder weniger starke Verzerrung der trägernahen Gastebenen anzunehmen.

f) Partiiell-isomorphe Mischsysteme

Wie unter A III b 4 bereits dargelegt, wurde schon frühzeitig vermutet, daß anomale Mischbarkeit und orientierte Kristallverwachsung strukturell

eng zusammengehörige Erscheinungen sind (30, 54a, 9, 1, 2). Die Richtigkeit dieser Annahme wurde von P. GAUBERT (54a) in 2 Fällen auch bereits durch Experimente belegt. Sie ist inzwischen von A. NEUHAUS an anomalen Mischkristallen verschiedenster Natur eindeutig nachgewiesen worden (47c bis f). Hierbei wurde zugleich gezeigt, daß sämtliche diluten und strukturabhängigen Mischsysteme wiederholte submikroskopische bis quasimolekulare orientierte Verwachsungen von Wirt und Gast sind (cristaux mixtes nach GAUBERT (54a)). Die Strukturanalyse ergab für die Partner aller genauer untersuchten Systeme das Vorhandensein wenigstens eines „affinen“ Netzebenenpaares (B II f) nebst einfacher oder polymerer Analogie der zugehörigen Vertikalperioden und damit einfache bzw. polymere Analogie der beiderseitigen Äquivalentvolumen (6b). Solche Gitterbeziehungen wurden wegen der nur teilweise erfüllten Isomorphiebedingungen als „partiell-isomorph“ bezeichnet. Der Nachweis der „partiellen“ Isomorphie und damit der Fähigkeit zu orientierter Kristallverwachsung wurde für folgende 3 Substanztypen erbracht:

1. Verwachsung zweier anorganischer Partner (Eisensalmiakgruppe)

Wirtkristall ist in allen Fällen das rz.-kubische NH_4Cl . Gastsubstanzen sind die Hydrate einer Anzahl von Schwermetallhalogeniden. Die Strukturanalyse der Gastkomponenten wie der Mischsysteme ergab die in Tab. 5 und Fig. 14a—d wiedergegebenen mehrfachen Korrespondenzen und tatsächlichen Zuordnungen. Damit ist zwar die Orientierung von Wirt- und Gastgitter zueinander, nicht aber die Auswahl der aktiv verwachsenden Netzebenen gegeben. Für letztere wäre die zusätzliche Kenntnis der Bausteinbesetzung der „affinen“ Netzebenen notwendig, da aktive Verwachsung nur bei geeigneter Bausteinbesetzung möglich ist (vgl. B III a). Im vorstehenden Fall konnte nun gezeigt werden, daß einer mit Cl^- besetzten (110)-Netzebene des Wirts eine mit Co besetzte (1 $\bar{1}$ 1)-Ebene des Gastes gegenübersteht. Bei einer Verwachsung der Partner nach diesen Netzebenen würden Wirt- und Gastbausteine dann, wie im analogen, oktaedrisch gebauten Komplex $[\text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ des Komplexsalzes $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{CuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ angeordnet sein (47c). Da NH_4Cl und $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wie überhaupt alle Systeme der Eisen-

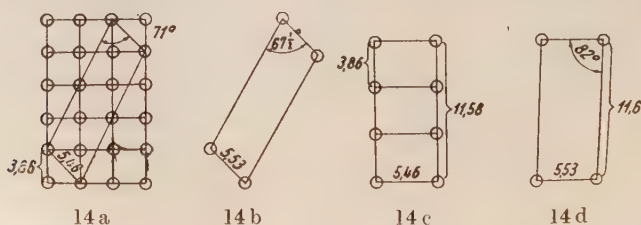


Fig. 14a—d. Orientierte Verwachsung $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — Affine Netzausschnitte. 14a. (100)- NH_4Cl mit korrespondierendem ($4\bar{1}1$)- $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Ausschnitt. 14b: ($4\bar{1}1$)- $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Netz. 14c. (110)- NH_4Cl . 14d. ($1\bar{1}1$)- $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Ausschnitt.

salmiakgruppe, starke Komplexbildung in der Lösung aufweisen, darf also wohl geschlossen werden, daß die verknüpfenden Kräfte zwischen Wirt und Gast in diesen Systemen weder die Nebervalenz-Kräfte der Gastgitter noch die Polkräfte des Wirtgitters sind, sondern die durch Wechselwirkung beider Partner (Polarisation durch Co) entstehenden **komplexbildenden Kräfte, die sich hier, außerhalb des Stabilitätsbereiches des Komplexgitters, abnorm betätigen** (das dem obigen Cu-Salz analoge Co-Komplexsalz ist bisher zwar noch nicht dargestellt worden, sein Bau ist mit den bekannten Cu-, Mn- und Fe-Komplexsalzen jedoch packungsmäßig gegeben). Die verknüpfenden Kräfte der verwachsenden Partnergitter sind hier also ganz anderer Natur als z. B. bei einer Verwachsung der Alkalihalogenide miteinander. Bei letzteren sind die gitterbauenden Kräfte der Partner auch die verknüpfenden Kräfte zwischen den Partnern (Pol—Pol-Bindung bzw. Ion—Ion-Bindung). Bei den Partnern der Eisensalmiakgruppe hingegen erfolgt die Verknüpfung durch Kräfte ganz anderer Art als jene, die innerhalb der Partnergitter selber wirksam sind. Dieser Wechsel in der Natur der verknüpfenden Kräfte wirkt sich auch deutlich in den Festigkeitseigenschaften solcher Systeme aus. NH_4Cl und die einzelnen Gastsubstanzen $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ usw. sind für sich allein weich und plastisch, im diluten Verwachsungsverband ist das System jedoch relativ hart und spröde (vgl. 47a und c).

Tab. 5: Eisensalmiakgruppe

Partner	$[a] \cdot \sin \beta$	[b]	[c]	V in Å ³ (n = 2)
$4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ kub.	7,72 Å	7,72 Å	3,86 Å	230
$\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mkl.	7,24 Å	8,75 Å	3,68 Å	233,1
$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mkl.	—	—	—	225,1
$\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mkl.	7,20 Å	8,52 Å	3,58 Å	219,6
$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ rhb.	6,94 Å	8,83 Å	3,45 Å	211,4
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ rhb.	7,39 Å	8,05 Å	3,73 Å	221,9
$\text{FeCl}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ rhb?	—	—	—	231

2. Verwachsung zweier organischer Partner (Phtalsäure-Methylrot)

Die kristallographisch-röntgenographische Untersuchung von Methylrot und eine ergänzende Untersuchung der Phtalsäure ergaben die Meßwerte der Tab. 6 und damit die metrischen Netzebenenanalogien der Tab. 7 und der Fig. 15a und b (47f). Hierzu kommen gemäß Fig. 15c ferner vorzügliche Bausteinanalogien nebst starken und gegensinnig aufgeladenen Dipol-Gruppen in korrespondierenden Punkten. Das ergibt also Dipol—Dipol-Ver-

knüpfung ($\text{NH}_2 \dots \text{COOH}$ mit Tendenz zur Herausbildung der Ammoniumkonfiguration, also Salzbildung und damit einen recht festen Verband. In vorstehendem und anderen Fällen gelang übrigens auch die direkte orientierte Abscheidung sichtbarer Methylrotkristallite auf (010)-Phthalsäure, wobei sich dieselbe Orientierung der verwachsenden Gitter zueinander ergab, wie im „diluten“ Einwachsungsverband! (6b, 95a). Auch die vorstehenden Systeme sind durch deutliche Assoziationstendenzen in der Lösung ausgezeichnet.

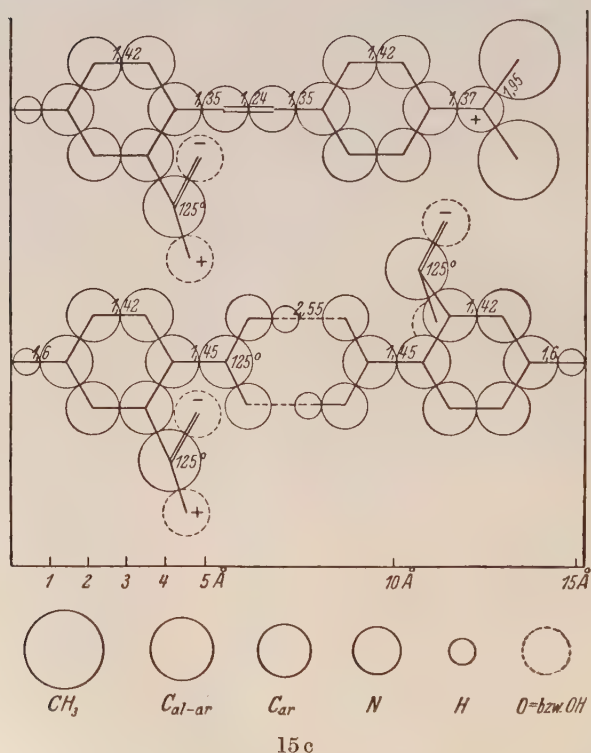
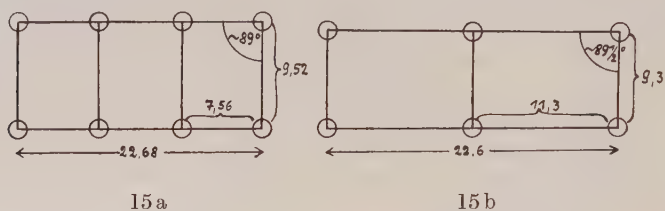
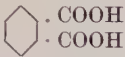
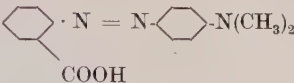


Fig. 15a—c. Orientierte Verwachsung „Phthalsäure-Methylrot“. — 15a. (110)-Phthalsäure; 15b. (110)-Methylrot; 15c. Phthalsäure-Bimolekel (unten), Methylrotmolekel (oben).

Tab. 6: Phthalsäure — Methylrot

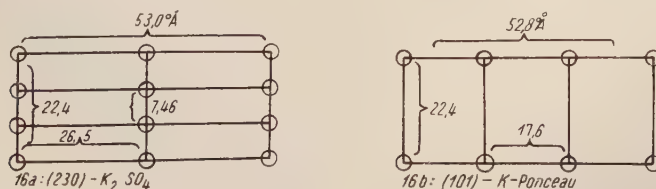
Phthalsäure (mkl.)		Methylrot (tkl.)
Summenformel	$C_8H_6O_4$	$C_{15}H_{15}O_2N_3$
Strukturformel		
V-Zelle	681 Å ³	668 Å ³
V-Mol	170 Å ³	334 Å ³
a	5,04 Å	8,45 Å
b	14,25 Å	11,6 Å
c	9,52 Å	9,3 Å
[110]	7,56 Å	11,3 Å
Winkel α ..	90°	115°
Winkel β ..	93½°	125°
Winkel γ ..	90°	66°

Tab. 7: Phthalsäure — Methylrot

(110)-Phthalsäure	(110)-Methylrot	Abweichung von Phthalsäure
$c = 9,52 \text{ Å}$	$c = 9,30 \text{ Å}$	— 2,3%
$\frac{3}{2} \cdot [110] = 11,3 \text{ Å}$	$[110] = 11,3 \text{ Å}$	± 0%
$c/[110] = 89^\circ$	$c/[110] = 89\frac{1}{2}^\circ$	+ ½%
$\frac{4}{3} d_{(110)} = 6,4 \text{ Å}$	$d_{(100)} = 6,45 \text{ Å}$	+ 0,8%

3. Anorganisch-organische Partner (K_2SO_4 -Ponceaurot)

Als Vertreter der besonders rätselhaften anorganisch-organischen Mischsysteme wurde von A. NEUHAUS ferner der klassische Fall K_2SO_4 -Ponceaurot strukturell untersucht, wobei sich wiederum ganz analoge „partielle“ Gitteranalogien für die Partner ergaben, wie für die Eisensalmiakgruppe und für Phthalsäure-Methylrot gefunden. Die ungewöhnliche, aber sehr vollkommene „partielle“ metrische Analogie dieses Verwachsungspaares geben Tab. 8 und Fig. 16a und b wieder.

Fig. 16a + b. Orientierte Verwachsung K_2SO_4 -Ponceaurot. Affine Netzausschnitte.

Tab. 8: K_2SO_4 — Ponceaurot

	K_2SO_4 (rhb.)	Kristallponcean K-Salz (rhb.)
a (Å)	5,76	7,5
b (Å)	10,05	22,4 = 3 · 7,47
c (Å)	7,46	15,8
Winkel β	90°	90°
[320] (Å)	26,5	—
[210] (Å)	—	—
[101] (Å)	—	2 · 26,4
V-Zelle (Å ³)	432	2654
V-Mol (Å ³)	108	662 = 6 · 110

Die in Fig. 16 abgebildeten „affinen“ Netzebenenpaare sind nun keineswegs die einzigen in diesem System. Es lassen sich eine ganze Anzahl weitere, z. T. allerdings schlechtere, affine Paare nachweisen. Die vorstehende Auswahl ist auf Grund unmittelbarer Untersuchung des Verwachsungssystems erfolgt und gibt die tatsächlich festgestellte Verwachsung wieder. Als verknüpfende Kräfte stehen sich in diesem Falle einerseits K^+ - bzw. starke (SO_3) -Dipole, andererseits K^+ - bzw. SO_4 -Ionen gegenüber. Es kommt mithin nur Pol—Pol- bzw. Pol—Dipol-Verknüpfung in Frage.

Das vorliegende partiell-isomorphe Verwachsungssystem gehört zu den vollkommenen Vertretern „partieller“ Isomorphie und leitet demgemäß zur echten Isomorphie über. Das findet seinen Ausdruck auch in der relativen Leichtigkeit der Bildung und zeichnet es vor solchen aus, bei denen (47 f S. 213) „Die Verwandtschaftsbeziehungen der dritten Periode mehr und mehr zurücktreten, die damit also allmählich zu den bloßen orientierten Verwachsungen ohne Befähigung zur Bildung diluter Mischsysteme überleiten“.

Eine mikroskopische Untersuchung dieser Mischkristalle ergab weiter, daß die organische Gastkomponente keineswegs immer submikroskopisch fein eingelagert wurde, sondern vielfach auch, je nach Herstellungsbedingungen (Lösungsmittel!), unregelmäßig-periodisch in scharf und geradlinig abgegrenzten Schichten nach (001)- K_2SO_4 . Und zwar erfolgt die Einlagerung der Gastkomponente scheinbar ausschließlich nach (001) des Wirts, während sämtliche Sektoren der Flächen der [c]-Zone des Wirts, bei geeignetem Wachstum, praktisch einlagerungsfrei bleiben. Das bedeutet aber keineswegs, daß (001)-Wirt auch die aktive Aufwachsungsebene ist, sondern nur, daß die [c]-Periode des Wirts mit einer Periode des Gastes (gemäß Fig. 16 ist es [b]!) besonders gut „in Phase“ ist. Diese zusätzliche Korrespondenz der Vertikalperiode der verwachsenden Ebenen (001)_W und (101)_G bedingt also nur die zusätzliche Fähigkeit des Systems zu leichtem Mischungswechsel also zu schnellem Vertikalwachstum; sie ist aber ohne Belang für die Fähigkeit zu azimuthaler Orientierung (vgl. 47 e u. B II b, c). Weitere Verwachsungssysteme dieser Art sind NaCl—Murexid,

Bleinitrat—Methylenblau u. a. (6b). Auch alle genannten Verwachsungspaare dieser Gruppe weisen in der Lösung deutliche Tendenzen zu Komplexbildung bzw. Assoziation auf.

Mit den vorstehenden Beispielen diluter Wiederholungsverwachsungen ergeben sich also zahlreiche neue und neuartige Orientierungsbeispiele, deren Verwachsungsgesetz bisher jedoch nur in den wenigen von A. NEUHAUS ausgearbeiteten Fällen bekannt ist. Da die Orientierung derartiger Wiederholungsverwachsungen aber weit schwieriger aufzuklären ist als die einfacher mikroskopischer bzw. makroskopischer Aufwachsungen, so ist es verständlich, daß die weitere Aufklärung des bloßen „azimutalen“ Orientierungsphänomens sich zweckmäßiger der letzteren bedient.

4. Verknüpfende Kräfte diluter Wiederholungsverwachsungen

Die verknüpfenden Kräfte der im vorstehenden Abschnitt (B II f) behandelten Verwachsungen sind ungewöhnlich und interessant. Im Falle der Eisensalmiakgruppe verwachsen ein Ionengitter und ein anorganisches Molekelgitter miteinander, wobei eine Art 2-dimensionales Komplekgitter als Vorstufe bzw. Ersatz des noch nicht stabilen räumlichen Komplekgitters entsteht und die — recht feste — Verknüpfung der Partner besorgt. Im Falle des Systems Phthalsäure—Methylrot treten zwei Dipolgitter in Wechselwirkung, die die Möglichkeit zur Ausbildung einer quaternären Ammoniumkonfiguration bieten, so daß entlang den Verwachsungsebenen 2-dimensionale Salzbildung anzunehmen ist; das ist also ebenfalls eine ganz andersartige Verknüpfung, als sie innerhalb der einzelnen Partnergitter besteht. Deutliche Komplexbildungstendenzen zeigt auch die wäßrige Lösung von Kaliumsulfat mit Ponceaurot bzw. Bismarckbraun u. a. Gastsubstanzen. Auch in diesem Falle dürfte eine 2-dimensionale Komplexbildung die Verknüpfung der Partnergitter besorgen, doch lassen sich über die Struktur dieses Komplexes z. Z. nicht einmal Vermutungen äußern, da viel zu wenig über den Bau derartiger anorganisch-organischer Komplexe bekannt ist. Statt der gitterbauenden Kräfte der Partner können also auch Komplexbildungskräfte bzw. allgemein Assoziationskräfte zwischen den Partnern die Verknüpfung der affinen Netzebenen orientierter Verwachsungen besorgen!

Mit der bisherigen Diskussion dürften wichtige Seiten des Orientierungsproblems verständlicher geworden sein. So wurden erste allgemeine Erkenntnisse und Gesetze über die metrischen Voraussetzungen des Orientierungsvorganges gewonnen, die Prinzipien der Keimbildung und des partiell-isomorphen Fortwachsens auf fremden Gitterebenen auf wachstumsmorphologischer und molekular-theoretischer Basis dargelegt, diskrete Vorstellungen über den Aufbau dünner Gast-schichten sowie konkrete Unterlagen über den Ordnungs- und Spannungszustand der trägernahen Gastebenen erhalten und schließlich die Einordnung des Orientierungsphänomens in den Rahmen der allgemeinen Isomorphiebeziehungen real und normativ vollzogen.

Wenig befriedigend und wenig kritisch erscheint demgegenüber die bisherige Behandlung der verknüpfenden Kräfte der Partnergitter und der kinetischen Vorgänge bei Bildung orientierter Verwachsungen. Das ist verständlich. Denn erst die genügende allgemeine Entwicklung unserer Kenntnisse über Wesen und Wirkungsweise der Bindekräfte gegen Ende der 30er Jahre (60, 72—74, 98) gestattete eine erfolgreiche Behandlung der energetischen Seite des Orientierungsproblems und erst mit der hinreichenden Entwicklung von Theorie und Experimentalmethodik der Kinetik der Phasenbildung (64, 63, 72, 67) wurde es fruchtbar, kinetische Fragen einzubeziehen. Die Behandlung beider Fragenkomplexe sei Aufgabe des folgenden Kapitels (B III).

III. Weitere grundlegende Arbeiten und Verwachsungstypen

Das vorige Kapitel (B II) legte die ersten allgemeinen Ergebnisse und Erkenntnisse zum Orientierungsproblem dar und umfaßt etwa die Entwicklung bis 1940. Aufgabe des vorstehenden Kapitels (B III) sei der Fortbau der allgemeinen Erkenntnisse bis zum gegenwärtigen Stand unter besonderer Betonung der Rolle der verknüpfenden Kräfte für das Orientierungsphänomen und der kinetischen Vorgänge beim Aufwachsungsvorgang.

Für eine allgemeine Diskussion der Verknüpfungsmöglichkeiten seien die Gitterkräfte zunächst in Hauptvalenzkräfte und Nebenvalenzkräfte unterteilt. Die bisherigen Betrachtungen behandelten im wesentlichen Orientierungen durch Hauptvalenzkräfte, also heteropolare Valenzkräfte (Ionen-Kräfte) homöopolare Hauptvalenzen (Kovalenz: Bindung durch sharing electrons) und Metallbindung. In den 2 folgenden Abschnitten betrachten wir die gleich wichtigen Orientierungen der Nebenvalenzgitter, also der organischen und anorganischen Molekelgitter. Hierzu ist zunächst eine genauere Darlegung der Nebenvalenzkräfte nötig.

a) Natur- und Wirkungsweise der Nebenvalenzkräfte

Als Nebenvalenzkräfte bzw. zwischenmolekulare Kräfte⁶⁾ bezeichnen wir gemäß BRIEGLEB (74) alle Restkraftbetätigungen zwischen hauptvalenzmäßig abgesättigten (organischen oder anorganischen) Molekülen und unterteilen sie (BRIEGLEB, EUCKEN, WOLF (72 bis 74)) in Richtkräfte (permanente Dipole; Keesomkräfte), Induktionskräfte (induzierte Dipole bzw. Partialpole; DEBYE-Kräfte) und Dispersionskräfte (London-Kräfte). Richtkräfte sind an permanent-polare Atomgruppen gebunden, wie OH, NH₂, NO₂ u. a. permanente Dipole bzw. Partialpole. Sie sind nach Natur und Wirkungsweise COULOMB-Kräfte (hinfür mit p bezeichnet). Induktionskräfte und Dispersionskräfte hingegen sind an primär nicht polare Atome, Atomgruppen und Konfigurationen gebunden, wie Cl, Br, J, CH₃ und Mehrfachbindungen. Letzteren

⁶⁾ Von der Bezeichnung „VAN DER WAAL'S-Kräfte“ sei Abstand genommen, da sie einerseits für die reinen LONDON-Kräfte, andererseits für die gesamten zwischenmolekularen Kräfte benutzt wird.

Gruppierungen kann aber unter dem Einfluß einer starken Polkraft (Dipol, Ion) ein Moment induziert werden, das groß sein kann, sofern Polkraft und Polarisierbarkeit (γ) hinreichend groß sind (z. B. Cl, Br, J, π -Elektronen der Benzolringe, nicht aber CH_3). Unter diesen Voraussetzungen werden die genannten Molekelteile zu induzierten Partialpolen (hinfort kurz als „i“ bezeichnet) und verhalten sich dann wie permanente Dipole, also ebenfalls wie COULOMB-Kräfte i. w. S. Bei Abwesenheit von permanenten Dipolen (bzw. Ionen-Kräften) betätigen die gleichen Gruppierungen keine nennenswerten COULOMB-Kräfte mehr, sondern im wesentlichen nur noch Dispersionskräfte, also Kräfte von ganz anderer Natur und Wirkungsweise als die COULOMB-Kräfte. Zwischen nicht oder nicht nennenswert polarisierbaren Atomen oder Atomgruppen oder Konfigurationen, wie H, CH_3 , Einfach-Bindungen usw. wirken in jedem Falle nur die allgegenwärtigen Dispersionskräfte (hinfort kurz mit „u“ bezeichnet). An sich unpolare, aber stark polarisierbare Atome, Atomgruppen bzw. Konfigurationen können sich also dual verhalten, in Wechselwirkung mit Coulombkräften (Ionengitter, Dipolgitter) als induzierte Partialpole (i_p bzw. i_p) in Abwesenheit von Polkräften als unpolare Gruppen, die nur Dispersionskräfte betätigen (u).

Da die Partner orientierungsbefähigter Systeme Vertreter wohl aller Arten von innerkristallinen Bindekräften sein können, so werden bei Orientierungen beide Reaktionsweisen (i: u) unpolarer aber polarisierbarer Gruppen real werden können. Die verknüpfenden Kräfte orientierter Verwachsungen sind also vielfältiger als die verknüpfenden Kräfte innerhalb der Kristallgitter (vgl. auch S. 179)!

Nach Vorstehendem sind 3 wichtige Sonderfälle von reinen Nebenvalenzverknüpfungen zu unterscheiden. Hierbei ist stets nur die dominierende Kraft gemeint, die allgegenwärtigen Dispersionskräfte sind stets hinzuzuaddieren:

Dipol—Dipol-Verknüpfung (p—p): beide Partner besitzen permanente Dipole oder Partialpole. Beispiel: Rohrucker—Alizarin.

Dipol-Induktionsverknüpfung (i_p): 1 Partner besitzt permanente Momente, der andere primär unpolare aber hinreichend polarisierbare Molekelteile. Beispiele: Rohrucker— C_6Cl_6 , aber auch Trinitrobenzol-Fluoren (74a S. 106 und 118), sowie allgemein starke Dipolsubstanzen mit benzolischen Kohlenwasserstoffen (94g und 96).

Dispersionsbindung (u—u): beide Partner besitzen nur unpolare und unter den obwaltenden Bedingungen nicht nennenswert polarisierte Baugruppen. Beispiel: C_6Cl_6 — $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$.

Im folgenden sei das bereits außerordentlich umfangreiche und vielgestaltige Untersuchungsgut an orientierten Verwachsungen mit Nebenvalenzverknüpfung an Hand geeigneter Beispiele diskutiert.

b) Verwachsungen organischer Molekelgitter miteinander

Orientierungsbeispiele, an denen organische Molekelgitter als Partner beteiligt sind, kennt man zwar seit langem, z. B. Hydrochinon auf Calcit (29) bzw. Methylblau auf Harnstoffoxalat (54c) bzw. Thioharnstoff auf Zink-

blende (59b) bzw. Bleinitrat auf Methylenblau (54b), doch handelt es sich hierbei um vereinzelte Ergebnisse, um Zufallsbefunde, die den allgemeinen strukturellen Erkenntnissen und Deutungsmöglichkeiten ihrer Zeit noch zu sehr vorausseilten, um breitere Resonanz erregen zu können. Erst die erheblichen Fortschritte des dritten Jahrzehnts auf dem Gebiet der organischen Kristallstrukturen machten auch diese zu brauchbaren Partnern für Orientierungsversuche, die dann anfangs der 40er Jahre, etwa gleichzeitig, unabhängig voneinander und mit recht verschiedenen Zielsetzungen und Methoden von I. WILLEMS und A. NEUHAUS aufgenommen wurden und bald zu zahlreichen neuen und neuartigen Orientierungen führten (75, 94, 95). Ihnen folgten weitere Orientierungsarbeiten von M. BRANDSTÄTTER (96) und H. ERLÉNMEYER u. Mitarb. (97). Leider beschränkt sich ein großer Teil dieser Untersuchungen auf die bloße Feststellung, daß „Orientierung beobachtet“ sei, ohne die geringste kristallographisch-morphologische Beschreibung bzw. Untersuchung und oft sogar ohne Angabe der Trägerebenen und des genauen Chemismus der verwachsenden Partner. Mit der Möglichkeit der Identifizierung entfällt aber die sichere Reproduzierung und weitgehend auch die Auswertung dieser Befunde.

1. Dipol—Dipol-Verknüpfung zweier organischer Partner (p—p)

Als bestuntersuchte Beispiele für diese Gruppe seien die von A. NEUHAUS bekanntgemachten Orientierungen organischer Dipolstoffe auf (100)-Rohrzucker (95b) besprochen. Rohrzucker wurde hierbei als Träger ausgewählt, weil er einer der wenigen in großen Kristallen leicht und reichlich erhältlichen und nach einiger Übung gut spaltbaren organischen Substanzen ist. Durch vervollständigte Röntgenanalyse und Strukturdiskussion ließen sich Metrik und Bausteinbesetzung der Trägerfläche (= Spaltfläche) hinreichend sichern. Es ergab sich für letztere ein einfaches, rechtwinkliges, mit OH-Dipolen besetztes Netz. Auf dieser Trägerfläche gelangten zahlreiche organische Substanzen zur Abscheidung, von denen einige strukturell gut geklärte in Tab. 9 aufgeführt und diskutiert seien:

Tab. 9: Orientierung org. Dipolstoffe auf (100)-Rohrzucker

Partner	affine Netzebene	Affine Gittergeraden in Å	
Rohrzucker	(100)	c = 7,70	b = 8,70
Alizarin	(001)	2 c = 7,9 (+ 2,6%)*	a/2 = 9,85 (+ 13%)*
Anthrachinon	(001)	2 c = 7,5 (— 2,6%)	a/2 = 10,5 (+ 20%)
Naphthochinon (mkl.)	(100)	2 a = 7,68 (± 0%)	b = 8,10 (— 7%)
C ₆ Cl ₅ · NH ₂	(001)	2 b = 7,66 (± 0%)	a = 8,10 (— 7%)
C ₆ Br ₅ · OH	(001)	2 b = 8,10 (+ 5%)	a = 8,5 (— 2,3%)
C ₆ Cl ₅ · OH (inst.)	(001)	2 b = 7,7 (± 0%)	a = 8,3 (— 4,6%)
β-Bernsteinsäure	(100)	c = 7,61 (— 1%)	b = 8,88 (+ 2%)

*) Lineare Abweichung (misfit) in % bezogen auf den Träger.

Wie Tab. 9 zeigt, weisen alle aufgeführten Gastsubstanzen im Aufwuchsungsverband auf (100)-Rohrzucker⁷⁾ nadeligen Habitus mit Nadelachse // [c]-Zucker auf. Sämtliche Verwachsungsflächen und -Geraden sind Strukturelemente kleinster Indizes, also dichtester Besetzung. Die metrische Übereinstimmung der korrespondierenden Gitterperioden der Partner ist für die Nadelrichtung allgemein sehr gut (Abweichung $\sim 3\%$ linear), die lineare Abweichung der 2. affinen Gitterrichtung mäßig bis teils erheblich (bis 20%). Wir wollen erstere Periode, die offenbar für den Orientierungsvorgang von entscheidender Wichtigkeit ist, als impfbeherrschende Gitterperiode bzw. Hauptimpflinie bezeichnen, letztere als Nebenperiode der Verwachsung (95b, 61a, 75a). Die Deformation der Valenzrichtungen beim Verwachsungsvorgang (vgl. S. 170, FINCH) ist in letzterer Richtung also ähnlich stark, wie für die Pol—Dipol-Verwachsungen von Harnstoff mit verschiedenen Alkalihalogeniden festgestellt wurde (vgl. S. 163).

Die Ebenen der einzelnen Alizarin- bzw. Anthrachinon-Moleküle stehen im Aufwuchsungsverband sämtlich genau senkrecht auf der Trägerebene und tangieren letztere gemäß Fig. 17a mit ihrer Langachse (L). Als verknüpfende Zentren wirken OH-Dipole auf Seiten des Trägers und OH- bzw. CO-Partialpole auf Seiten des Gastes (Fig. 17a). Es liegt mithin Dipol—Dipol-Verknüpfung vor. Das ergibt für beliebige Orientierung der beiderseitigen Momentvektoren zueinander den hier dominierenden polaren Anteil ϵ_p' (der gesamten Wechselwirkungsenergie ϵ_p) = $-\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_0^3} (2 \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \delta)$. ($\varphi_1, \varphi_2 = \angle$ zwischen den Dipolachsen und der Verbindungslinie der Dipolmitten r_0 ; $\delta = \angle$ zwischen den Ebenen μ_1/r_0 und μ_2/r_0). Für geringe Toleranzbeanspruchung dürfte jedoch der maximale Energie liefernde polare Grenzfall mit der folgenden sehr einfachen Gleichung nahezu verwirklicht sein: $\epsilon_p' \rightarrow \rightarrow = -\frac{2 \mu_1 \mu_2}{r_0^3}$ (vgl. 73, 74, 61a).

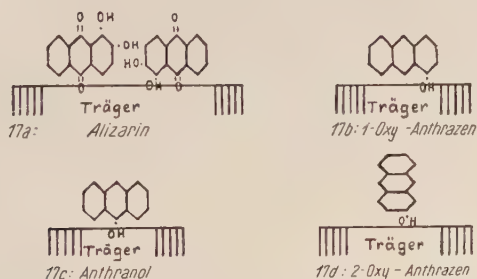


Fig. 17a—d. Orientierungen verschiedener Gastmolekeln zur Trägerebene.

Fig. 17a. Orientierung einer Alizarin-Doppelmolekel.

⁷⁾ Unter 94d gibt auch I. WILLEMS Orientierungen mit Rohrzucker an, darunter auch mit einzelnen der obigen Gastsustanzen (Nr. 2, 4, 5). Da jedoch jegliche Beschreibung des Befundes, sowie auch die Angabe der Trägerebene fehlen, ist nicht entscheidbar, in welcher möglichen Beziehung diese Befunde zu den obigen stehen (s. a. S. 182).

Die starke Deformierbarkeit der Dipol—Dipol-Bindung (dasselbe gilt für die Dipol—Ion-Bindung und für die Ion—Ion-Bindung) wird nach vorstehendem Energieansatz gut verständlich. Sie bedeutet bei dem ungerichteten Charakter der Dipolkräfte offenbar, daß die letzteren nur mit einer Teilkraft wirken, daß sie also schwächer sind als im polaren Grenzfall (geringere Haftfestigkeit).

Außer Alizarin und Anthrachinon ließen sich zahlreiche weitere Anthrazen-Abkömmlinge orientieren, und zwar insbesondere jene, die sich auch auf NaCl, Glimmer, Sb_2S_3 u. a. Trägern (75a) bzw. als partiell-isomorphe Mischkomponente in Mekonsäure u. a. Wirtgittern (95a) austauschen ließen.

Vollständige Orientierungsbestimmung gelang ferner für die 3 Benzolhalogenide (Tab. 9). Sie bilden sämtlich visuell nicht unterscheidbare kurze Nadelchen, die nach einer unvollständigen Strukturanalyse von A. NEUHAUS (75c S. 190, Anm.) der pseudohexagonalen Modifikation angehören. Orientierung: $(001)_G // (100)\text{-Zucker}$; Nadelachse $// [c]\text{-Zucker}$; Molekülebenen des Gastes in allen 3 Fällen $\approx \perp [b]_G$ (Näheres 75c und 95b)⁸⁾. Hieraus ergibt sich, daß die Benzolebenen der Gastmoleküle in allen 3 Fällen im Aufwachsungsverband $\mp \perp$ auf der Trägerebene und $\mp \perp c\text{-Zucker}$ liegen. Damit kommt nur eine Verknüpfung der 3 Gastsubstanzen mit der Unterlage über die Dipolgruppen bzw. über einzelne Cl oder Br. bzw. über Dipole und Halogen in Frage. Metrisch sind alle 3 Möglichkeiten gegeben. Energetisch dürfte die Verwachsung über die stärkeren permanenten Partialmomente von OH bzw. NH_2 weit wahrscheinlicher sein als jene über Cl bzw. Br. Das ergibt also wiederum Dipol—Dipol-Verknüpfung. Wie Tab. 9 zeigt, ist die metrische Analogie für alle drei Benzolabkömmlinge sehr gut, und zwar sowohl für die Hauptimpflinie als auch für die Nebenperiode der Impfung. Hauptimpflinie = Nadelachse = b-Gast $//$ c-Zucker.

Zahlreiche weitere Verwachsungen zweier organischer Partner über Dipol—Dipol-Kräfte finden sich bei A. NEUHAUS (6b, 95a und b), I. WILLEMS (94, f, g, h) und M. BRANDSTÄTTER (96a und b). Im folgenden sei eine Auswahl zusammengestellt:

Methylrot auf (010)-Phthalsäure desgl. auf (100)-Mekonsäure (95a, 6b);
Prontosil rubrum auf (010)-Phthalsäure (95a, 6b).

p-Oxypyren, p-Nitrophenol, Pentachlorphenol auf (110)-Harnstoff (94f),
Pentachlorphenol auf (010)-Dioxopiperazin (94f),

Pentachlorphenol, Pentachloranilin auf (001)-Chloranil (94g),

MV (1 : 1) Hexachlornaphtochinon-Benzidin auf Hexachlornaphtochinon (94h).

1-Oxyanthrazen; 9, 10-Anthranol; 1-Oxyanthrachinon; 1,4-Diamino-Anthrachinon; Purpurin u. a. auf (100)-Rohrzucker (95b),

β -Naphthochinon; 1,4-Dioxynaphthalin; 1-Nitronaphthalin; 3-Methylindol; Fluorescein u. a. auf (100)-Rohrzucker (95b),

⁸⁾ $(^1_6\text{Cl}_5\text{OH})$ stabil ist ebenfalls monoklin, hat aber Röntgenperioden, die mit der Trägerebene wenig Verwandtschaft zeigen: $a = 12,1 \text{ \AA}$; $b = 4,97 \text{ \AA}$; $c = 16,3 \text{ \AA}$; $\angle \beta = 64^\circ$ (s. 75c).

p-Benzochinon: p-Aminobenzoessäure; p-Nitrophenol auf (100)-Rohr-Zucker (95b).

MV s-Trinitrobenzol mit β -Naphthylamin auf s-Trinitrobenzol (96a),

MV (1 : 1) Benzamid-Resorcin auf Benzamid (96b),

MV (1 : 1) Harnstoff-Hydrochinon auf Harnstoff (96b),

MV (2 : 1) Benzoessäure mit o-Phenylendiamin auf o-Phenylendiamin (96b),

MV (1 : 1) Chinon-Brenzkatechin auf Brenzkatechin (96b).

Bei den folgenden Orientierungen (96b) bleibt unklar, ob die Gitter der reinen Komponenten unmittelbar miteinander verwachsen oder ob der jeweilige Träger mit einer MV aus beiden Komponenten verwächst (alle aufgeführten Substanzpaare bilden nachweislich MV!):

Träger	Gastsubstanz	MV
s-Trinitrobenzol $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NO}_2$	1,5-Naphthylendiamin	.
.. NO_2	β -Naphthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	—
Hydrochinon $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$	p-Chinon $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$	1 : 1
Harnstoff $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Salicylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	1 : 1
Acridin $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NH}$	Hydrochinon (s. o.)	1 : 1
β -Naphthol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	Acridin (s. o.)	3 : 1; 1 : 2
α -Naphthol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	Acridin (s. o.)	1 : 1; 1 : 2
Resorcin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	Acridin (s. o.)	1 : 2
Pikrinsäure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NO}_2$	Brenzkatechin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	1 : 1
α -Naphthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$	Hydrochinon (s. o.)	1 : 1

M. BRANDSTÄTTER stellt mehrfach fest, daß die MV sich orientiert absetzte, die reine zweite Komponente hingegen unorientiert. Sie

äußert jedoch die Vermutung, daß in anderen Fällen auch die reinen Komponenten miteinander verwachsen dürften. Der gleiche Sachverhalt gilt offenbar auch für die diesbezüglichen Ergebnisse von I. WILLEMS (94g und h).

Zahlreiche weitere Orientierungen von M. BRANDSTÄTTER (96b, Tab. 2) betreffen Partner, die als isomorph bzw. isodimorph anzusehen sind (99), deren Orientierungsbefähigung mithin selbstverständlich ist.

Wie ein Blick auf das bis jetzt dargelegte Verwachsungsgut an Dipolpartnern, das sich übrigens mit Leichtigkeit fast beliebig vermehren ließe, zeigt, sind organische Dipolstoffe offenbar außerordentlich orientierungsfreudig! Das ist aus metrischen wie energetischen Gründen leicht verständlich. Aus energetischen Gründen, weil Dipolkkräfte offenbar infolge ihres ungerichteten Charakters und ihrer Stärke erhebliche Toleranzen vertragen (bis 20 % und mehr), in metrischer Hinsicht, weil sich viele organische Substanzen mit recht verschiedenartig erscheinender Strukturformel bei näherer Betrachtung sehr häufig als isomorph, isodimorph, polymer-isomorph oder partiell-isomorph erweisen (99, 100). Aber auch organische Substanzen, die unter keine der vorstehenden kristallographischen Verwandtschaftsbeziehungen fallen, sind offensichtlich noch recht vielfältig orientierbar, wie etwa die Aufwachsungen der zahlreichen und völlig verschiedenartigen Gastsubstanzen auf (100)-Rohrzucker zeigen (95b). Für die volle Aufklärung dieser allgemeinsten Fälle heteromorpher Verwachsung wird es zwar noch vieler und sorgfältiger Einzeluntersuchungen bedürfen, ihre allgemeinen Ursachen lassen sich jedoch bereits jetzt erkennen. Sie sind einmal in der Existenz starker und stark deformierbarer permanenter Momente zu suchen, zum andern in der Gleichförmigkeit des Baues und der Maßwerte der Grundgerüste organischer Molekeln und dem dadurch bedingten häufigen Auftreten bestimmter Gitterabstände (z. B. die häufig auftretende Dickenperiode der Ringsysteme von $3,7 \rightarrow 4,1 \text{ \AA}$). Bedenkt man ferner, daß für Orientierungen möglicherweise schon 1-dimensionale Strukturanalogien (2,4) bzw. gar Strukturanalogien mit endlichen d. h. molekularen Periodizitäten genügen, so erscheint die Häufigkeit und Unspezifität der Verwachsungsfähigkeit gerade der organischen Dipolsubstanzen sehr wohl verständlich. (Näheres vgl. D II.)

2. Dipol-Induktions-Verknüpfung zweier organischer Partner

Bei diesem Verknüpfungstypus verwachsen 1 Partner mit permanentem Moment (p) und 1 Partner mit unpolaren aber deutlich bis stark polarisierbaren Atomen bzw. Konfigurationen (i), wie C_6Cl_6 u. a. stark polarisierbare Halogenide, aber auch Anthrazen, Fluoren, Naphthalin u. a. Kohlenwasserstoffe mit stark polarisierbaren π -Elektronen (74 S. 106 und 118). Für alle diese Fälle liegt somit Dipol-Induktionsbindung (i_p) als herrschende verknüpfende Kraft vor, der sich stets noch Dispersionsanteile überlagern. Im folgenden seien Beispiele solcher Induktionsverknüpfungen besprochen:

α) Dipolstoffe und organische Halogenide.

Als Beispiel sei die Verwachsung von C_6Cl_6 auf (100)-Rohrzucker gewählt (Tab. 10).


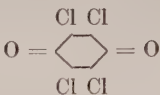


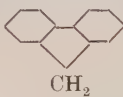
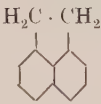
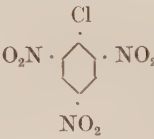


Tab. 10: Dipolträger — Organisches Halogenid

Partner	affine Netze	Affine Gittergeraden in Å	
Rohrzucker	(100)	$c = 7,70$	$b = 8,70$
C_6Cl_6 (mkl.)	(001)	$2b = 7,68 (+ 0\%)$	$a = 8,10 (- 7\%)$
$C_6Cl_5NH_2$ (mkl.)	(001)	$2b = 7,66 (\pm 0\%)$	$a = 8,10 (- 7\%)$
$C_6(CH_3)_6$ (mkl.)	(100)	$2c' \sim 8 \text{ Å} (+ 4\%)$	$b = 8,86 (+ 2\%)$

Die Orientierung der 2 ersteren Gäste gelang sublimativ und aus Lösung leicht und vollkommen. Hierbei bildet C_6Cl_6 auf Rohrzucker, wie auch auf ionogenen Trägern (z. B. NaCl) Nadelchen, die sich visuell nicht von jenen des $C_6Cl_5NH_2$ oder C_6Br_5OH (Tab. 9) unterscheiden. Orientierung: Nadelachse = b-Achse // c-Zucker. Hieraus und aus den in Tab. 10 aufgeführten Strukturdaten ergibt sich, daß C_6Cl_6 im Aufwachsungsverband ganz analog orientiert ist, wie $C_6Cl_5NH_2$, daß also auch hier die Ebenen der Benzolmoleküle $\approx \perp$ zur Trägerebene und zugleich $\approx \perp$ c-Zucker liegen. Das ergibt wiederum vorzügliche 2-dimensionale Gitteranalogie, wobei als Verknüpfungszentren OH-Dipole (p) auf Seiten des Trägers, induzierte Momente (i) auf Seiten des Gastes in Frage kommen (i_p -Verknüpfung). Es sei bereits hier angemerkt, daß eine Orientierung des in Tab. 10 ebenfalls aufgeführten $C_6(CH_3)_6$ trotz vorhandener metrischer Analogien nicht gelang, offenbar, weil die Polarisierbarkeit der CH_3 -Gruppen bei den gewählten Versuchsbedingungen zu gering ist für die Orientierung und Verankerung der ankommenden Gastmolekeln (vgl. B III e). Entsprechendes Aufwachsungsverhalten gilt auch für C_6Cl_6 und $C_6(CH_3)_6$ gegenüber NaCl.

β) Dipolstoffe — Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Das älteste Beispiel dieser Art dürfte die von HARTLEY und THOMAS (36) bekanntgemachte, aber nicht genauer untersuchte Verwachsung und wechselseitige Animpfbarkeit der MV (1 : 1) Triphenylmethan-Anilin bzw. -Thiophen bzw. -Benzol bzw. -Pyrrol (sämtliche MV sind isomorph und kristallisieren als steile Rhomboeder) mit Triphenylmethan als Träger (rhombisch) sein. Zahlreiche weitere Orientierungen dieses Typs sind neuerdings von I. WILLEMS (94c, g, h) und M. BRANDSTÄTTER (96a und b) bekanntgemacht worden. Im folgenden seien Beispiele dieser interessanten Verwachsungen aufgeführt, wobei die Gastkomponente teils als MV erwiesen und dann als solche bezeichnet wurde, teils ihrer Natur nach noch ungeklärt ist.

Gast		Wirt	
Anthrazen		Chloranil	
Coronen		Pikrinsäure (s. S. 185)	
Anthrazen, Phenanthren, } Pyren u. Fluoren		MV	Hexachlornaphthochinon
Hexaäthylbenzol			(001)-Chloranil (s. o.)
Perchlorindon		MV	(001)-Phenanthren 
Fluoren		MV	s-Trinitrobenzol (s. S. 185)
Anthrazen		MV	s-Trinitrobenzol (s. S. 185)
Azenaphthen		MV	Pikrinsäure (s. S. 185)
Azenaphthen (s. o.)		MV	s-Trinitrobenzol (s. S. 185)
Azenaphthen (s. o.)		MV	α -Trinitrotoluol
Fluoren (s. o.)			α -Trinitrotoluol
Fluoren (s. o.)		Pikrylchlorid	
Fluoren (s. o.)			s-Trinitrobenzol
Naphthalin		MV	p-Dinitrobenzol 
Naphthalin		MV	Pikrinsäure (s. S. 185)
Naphthalin		MV	s-Trinitrobenzol
Naphthalin		MV	α -Trinitrotoluol

In den folgenden Fällen vermochten beide Komponentengitter die Funktion des Wirtkristalls auszuüben. Unklar bleibt wiederum, ob der Gast als MV oder als reine Komponente aufwächst. Nach M. BRANDSTÄTTER sind solche wechselseitige Aufwachsungen nicht häufig. Eine Durchsicht des Materials zeigt, daß die Einseitigkeit des Verwachsungsverhaltens sich offenbar besonders dann zeigt, wenn ein Partner ein Kohlenwasserstoff ist. Die

Ursache dafür dürfte also wohl darin zu suchen sein, daß kleinmolekulare Kohlenwasserstoffe als Träger nur schwache richtende und anheftende Einflüsse auf auftreffende Gastmoleküle auszuüben vermögen.

Anthrazen	(MV?)	Chloranil (94d)
Anthrazen	(MV?)	Pikrinsäure (96b)
Azenaphthen	(MV)	Pikrinsäure (96b)

Die vorstehenden Ausführungen lassen deutlich erkennen, daß orientierte Verwachsungen zwischen einer organischen MV und einer ihrer Komponenten offensichtlich häufig sind, während über orientierte Verwachsungen der reinen Komponenten miteinander noch nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Die Leichtigkeit der ersteren Verwachsungen ist gut verständlich, da in jedem Falle auf beiden Seiten das gleiche Molekül als vermittelndes Glied vorliegt und die Komponentenmoleküle ihren Gitterverband in der MV weitgehend bewahren, wie E. HERTEL u. Mitarb. (101) gerade für MV aromatischer Nitroverbindungen mit Kohlenwasserstoffen zeigen konnten. Hiernach bildet zunächst die Dipol-Komponente 1- bis 2-dimensionale selbständige Baugruppen, also Ketten und Netze, die sich dann unter Einbau der Kohlenwasserstoff-Komponente zum Raumgitter ergänzen. Bei einem derartigen Gitteraufbau einer MV nach zusammenhängenden Strukturketten und Netzebenen der einzelnen Komponenten (1- bis 2-dimensionales Abwechslungsprinzip von E. HERTEL) kann die von M. BRANDSTÄTTER festgestellte häufige Orientierung zwischen MV-Gittern und ihren Komponenten-Gittern nicht sonderlich überraschen. Es liegt der analoge Fall zum anorganischen Verwachsungssystem CaCO_3 bzw. MgCO_3 mit dem Doppelsalz $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ vor!

Gänzlich anders ist die Bewertung des Systems jedoch vorzunehmen, wenn man mit I. WILLEMS Orientierung der reinen Komponenten miteinander annimmt, also Anthrazengitter mit Chloranilgitter bzw. mit p-Aminophenol (94d). In diesem Falle müßten 2 Partner mit ganz verschiedenartigen Bindekräften (Dispersionsgitter und Dipolgitter) miteinander verwachsen. Das ergäbe gemäß B, III, a also Dipol-Induktionsverknüpfung mit Dispersionsanteilen.

Nach einer von I. WILLEMS aufgestellten und laufend wiederholten These (94d—h) sollen nun „die organischen Molekülverbindungen als Modelle für die Kontaktschicht zwischen Wirt- und Gastgitter von orientierten Verwachsungen der Verbindungen organischer Natur anzusehen“ sein, derart (94d), „daß Kristalle organischer Verbindungen nur dann orientiert auf einem Trägerkristall aufzuwachsen vermögen, wenn die Moleküle der aufwachsenden Verbindung zu den Molekülen des Trägerkristalls eine hinreichende chemische Beziehung der zwischen den Komponenten von Molekülverbindungen bestehenden Art einzugehen vermögen“. Zur Beleuchtung dieses sehr weitgehenden, bisher allerdings gänzlich hypothetischen Anspruchs sei zunächst auf die zahlreichen Orientierungen zwischen organischen Substanzen verwiesen, die überhaupt keine MV miteinander bilden (z. B. 95b) und auf die Tatsache, daß Komplexbildungskräfte, wie überhaupt Assoziationskräfte, nur Sonderfälle der insgesamt möglichen Verknüpfungskräfte bilden (B, III, a). Wie steht es nun mit

Orientierungen zwischen organischen Partnern, deren molekulare Bausteine wirklich zur Bildung von Komplexen bzw. Assoziaten neigen, für die die These also allein sinnvoll sein kann? Im Richtigkeitsfalle wäre sie eine willkommene Möglichkeit, durch Bestimmung der Lagerung der Komponentenmolekeln im Assoziatmolekül die Orientierung der beiderseitigen Partnermolekeln in der Kontaktschicht einer Kristallverwachsung zu bestimmen und umgekehrt! Das ergäbe wichtige Rückschlüsse auch für die Lagerung des einzelnen organischen Moleküls im Zellenraum! Leider ist die Richtigkeit der These bisher an keinem einzigen Beispiel geprüft worden. Angesichts der höchst unvollständigen Beschreibungen der bisher bekannt gemachten Verwachsungen organischer Partner mit Befähigung zu MV-Bildung ist es zur Zeit auch sehr schwierig, die These zu prüfen. Für das WILLEMSsche Musterbeispiel Anthrazen—Chloranil (94d) läßt sich einem beigegebenen Photo nun entnehmen, daß die Verwachsung beiderseits über (001) erfolgt ist. Dieser Orientierung entspricht die in Tab. 11 wiedergegebene, vorzügliche 2-dimensionale Gitterverwandtschaft.

Tab. 11: Verwachsung von Chloranil mit Anthrazen

Partner	affine Netze	Affine Gitterperioden in Å	
Anthrazen	(001)	a = 8,58	b = 6,0
Chloranil	(001)	a = 8,60	b = 5,78

Von den Assoziaten des Chinhydrontypus, zu dem auch das Assoziat Anthrazen—Chloranil gehört, darf man annehmen, daß die Ebenen der Einzelmoleküle im Lösungszustand (74, 102, 103) parallel zueinander liegen. Wenn MV also Modelle für die Kontaktschicht orientierter Verwachsungen sein sollen, dann müßten im vorstehenden Verwachsungsfall sowohl die Chloranilmolekeln als auch die Anthrazenmolekeln mit ihren Molekülebenen $\pm//$ zur Verwachsungsebene, also parallel zu (001)-Anthrazen liegen. Über die Orientierung der Chloranil-Molekeln im eigenen Gitter ist nichts Sicheres bekannt. Von den Anthrazenmolekeln weiß man aber mit Sicherheit, daß ihre Langachsen $\pm//$ der c-Achse des eigenen Gitters liegen und somit etwa senkrecht aus (001) ausstechen! Damit ist eine MV-artige Zuordnung der Moleküle in der Kontaktschicht aber gänzlich ausgeschlossen! Die Kontaktschicht dieses Verwachsungspaares ist ganz anders gebaut als WILLEMS These es erfordern würde (95d)⁹⁾. Wenn I. WILLEMS allerdings den MV-Begriff so weit spannt, daß er jede in der Kontaktschicht einer Verwachsung festgestellte Molekülzuordnung als mögliche MV-Anordnung erklärt, so dürfte das den Begriff der MV als stöchiometrisches und energetisch stabiles Assoziat auflösen (94h).

Die für die Verwachsung Anthrazen—Chloranil abgeleitete Zuordnung der beiderseitigen Moleküle in der Kontaktschicht erscheint nun energetisch und packungsmäßig so ungünstig, daß man überhaupt für die Verwachsung nach einer besseren Deutung des Orientierungsbefundes Ausschau halten möchte. Eine solche böte sich zwanglos, wenn man auch in diesem

⁹⁾ Vgl. auch Zeitschr. Elektrochemie **56**; 1952, Heft 4, S. 348; Berliner Diskussions-tagung.

Fälle nicht die reinen Komponenten verwachsen läßt, sondern als jeweilige Gastkomponente eine MV annimmt. Hierbei wäre es keineswegs notwendig, daß die Gastsubstanz in toto als MV vorliegt, es genügt, wenn sie sich als **vermittelnde Lamelle** (s. S. 158 u. 239) der Trägerebene (Komponente A) auflegt, dann aber als reine Komponente B weiterwächst. Das ergäbe einen Aufbau A, A, A, A . . . AB, AB, AB . . . B, B, B . . . oder umgekehrt B, B, B . . . BA, BA, BA . . . A, A, A usw. Bei einer derartigen Verwachsung nach quasi- „Simultanebenen“ wäre die These von WILLEMS aber gegenstandslos!

Der gleiche Widerspruch mit der These von I. WILLEMS läßt sich nach einer kürzlich bekanntgemachten Strukturangabe (*Acta Crystallographica* **3**, 103, 1951) für die Verwachsung von p-Aminophenol mit Anthrazen aufzeigen. Auch hier sind nach der Orientierungsangabe von I. WILLEMS die Einzelmoleküle in der Kontaktebene gänzlich andersartig zueinander orientiert als es bei einem molekularen Assoziat der Fall wäre. (Die beiderseitigen linearen Moleküle stehen Kopf an Kopf!)

Schließlich müssen auch vom Standpunkt der allgemeinen Theorie gegen die letztere These Bedenken erhoben werden. Eine MV sucht die räumlich und energetisch sparendsten Packungen der beteiligten Komponenten-Moleküle zu verwirklichen, d. h. eine möglichst stabile Zuordnung. Das ist für Anthrazen und Chloranil dann der Fall, wenn beide Molekülebenen sich parallel legen, wenn die Abstandssumme der verknüpfenden Gruppen also ein Minimum wird. Eine orientierte Verwachsung hingegen strebt die Verwachsungsebene größter Keimbildungserleichterung und dichtester azimuthaler Packung, d. h. dichtester Packung innerhalb der verwachsenden Netzebenen an und muß damit zwangsläufig vergrößerte Abstände der verwachsenden Netzebenen voneinander in Kauf nehmen (vgl. auch die Kritik an GOTTFRIED und HERLINGER und an L. BRÜCK). Die energetischen Prinzipien der molekularen Assoziatbildung und die der Kristall-Verwachsungen haben in diesem Punkte also gegensinnige Tendenz! Es wäre somit von größtem Interesse, weitere Beispiele dieses Verwachsungstyps genauer durchzuarbeiten, um die tatsächlichen Zuordnungen festzustellen.

3. Dipolpartner — Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Als einziges Beispiel dieses Verknüpfungstyps käme evtl. die von I. WILLEMS (94f) bekanntgemachte Orientierung von Hexaäthylbenzol auf (001)-Chloranil in Frage, sofern unterstellt werden darf, daß tatsächlich die reine Komponente aufwächst und nicht eine MV. Nur in ersterem Falle läge Verknüpfung durch schwache Dipol-Induktionskräfte (mit Überlagerung durch Dispersionskräfte) vor, in letzterem Falle hingegen Verknüpfung durch die weit stärkeren Dipol—Dipol-Kräfte. Energetisch erscheinen nun gerade bei vorstehendem Verwachsungsbeispiel Assoziatbildung und MV-Aufwachsung vor der Verwachsung der reinen Komponenten miteinander entschieden begünstigt. Auch in diesem Falle wäre daher eine baldige Klärung der tatsächlichen Verwachsungsverhältnisse sehr erwünscht.

4. Unpolare Nebenvalenzkräfte und Orientierung

Beispiele dieses Verknüpfungstyps sind in Form partiell-isomorpher Mischsysteme und orientierter Kristallverwachsungen bekannt. Partiiell-isomorphe Mischungen, also Wechselfolgen nach einem affinen Netzebenenpaar, bilden z. B. Chrysen und Anthrazen mit Naphthazen (99, 164) und manche gradkettige Paraffine und Paraffinabkömmlinge verschiedener Kettenlänge miteinander (99).

Von I. WILLEMS sind neuerdings auch einige Beispiele für orientierte Kristallabscheidung im engeren Sinne bekanntgemacht worden, leider wiederum fast ohne nähere Angaben:

Hexaäthylbenzol auf Anthrazen (94 g)

Anthrazen auf Pyren (94 g)

Pyren und Hexaäthylbenzol auf Phenanthren (94 g)

Da in diesen Verwachsungsfällen Partner mit völlig gleichartigen Bindungskräften vorliegen, so sind die verknüpfenden Kräfte die gleichen, wie beim Eigenwachstum von reinen Kohlenwasserstoffen, also Dispersionskräfte.

c) Anorganische Hauptvalenzgitter — Organische Molekelgitter

Als anorganische Hauptvalenzgitter verstehen wir gemäß GRIMM, BRILL, PAULING (60, 98) anorganische Kristallstrukturen mit ionogenen Gitterkräften (hinfort kurz als P-Kräfte bezeichnet), homöopolaren Gitterkräften (Kovalenz, hinfort kurz als U bezeichnet) und deren Übergänge. Außer von Hauptvalenzgittern wollen wir bei Kristallarten mit mehreren Bindungszuständen ferner von **einzelnen** ionogenen bzw. kovalenten bzw. halbkovalenten Hauptvalenzbindungen sprechen, wenn lediglich einzelne Gitterbausteine diesen Bindungszustand besitzen, das restliche Gitter aber andersartiger Natur ist. So sind z. B. in den Glimmern, Feldspäten u. a. Silikaten die Alkali- und Erdalkali-Bausteine wesentlich ionogen gebunden, die O-Bausteine der Anionen-Komplexe hingegen als halb kovalent anzusprechen. In derartigen Fällen ist für die Verwachsung naturgemäß nur die Bindungsart maßgebend, die die Verknüpfung tatsächlich besorgt (Näheres s. 10).

Als organische Verwachsungspartner kommen alle Typen, mit und ohne permanente Momente, in Frage. Die sich damit ergebenden Verknüpfungsfälle seien im folgenden an Hand einiger gut aufgeklärter, typischer Beispiele besprochen.

1. Ionengitter — Organische Dipolstoffe (P-p-Verknüpfung)

Die Verknüpfung gehört dem folgenden Energiegesetz (Fig. 18):

$$\epsilon_p = \frac{e \cdot \mu \cdot \cos \varphi}{r_0^2};$$

(ϵ_p = Dipolanteil der Wechselwirkungsenergie; e = Ladung des Ions; $\mu = e \cdot l$ = Dipolmoment).

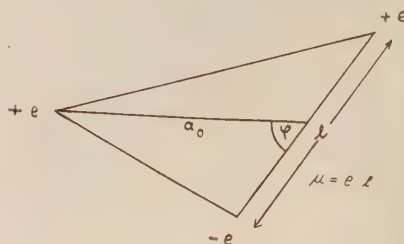


Fig. 18. Pol-Dipol-Schema.

Orientierungen dieses Verknüpfungstyps sind nächst den Verwachsungen zweier Ionengitter miteinander bereits jetzt am zahlreichsten vertreten und lassen sich fast beliebig vermehren. Das älteste Beispiel dieser Art, die Orientierung von Hydrochinon (mkl. Mod.) auf Calcit und NaNO_3 machte schon BARKER (1906) bekannt. Zwei weitere Beispiele fand L. ROYER und zwar Thioharnstoff auf ZnS und Hydrochinon (hex. Mod.) auf Calcit, Dolomit und NaNO_3 . Letzteres Beispiel wurde von I. WILLEMS (93, 94a) um einige weitere rhomboedrische Karbonate als Träger und um p-p'-Dioxydiphenyl als Gast erweitert.

Einen entscheidenden Entwicklungsantrieb erfuhren diese Verwachsungen jedoch erst durch die seit 1943 von I. WILLEMS (94b—h) und A. NEUHAUS (75, 61, 95) gleichzeitig und unabhängig voneinander in großer Zahl bekannt gemachten Orientierungen organischer Substanzen verschiedenster Art auf zahlreichen anorganischen Trägern. Von ihnen seien einige gut untersuchte Beispiele näher besprochen.

a) Alizarin auf verschiedenen Ionenträgern.

Alizarin läßt sich auf zahlreichen ionogenen Trägern orientiert zur Abscheidung bringen, z. B. auf NaCl , KCl , KJ , NH_4Cl , CaF_2 , NaNO_3 , CaCO_3 , Glimmer, Chlorit. (75a) Die Orientierungen sind z. T., wie Abb. 2 und 3 zeigen, von außerordentlicher Vollkommenheit und Schönheit. Alizarin (desgl. viele andere Anthrazenabkömmlinge) besitzt auf allen genannten Trägern ausgeprägt nadligen Habitus und so viel gleichwertige Stellungen, wie die jeweilige Symmetrie der Trägerebene verlangt. Das ergibt 2 Stellungen (gekreuzt) auf (100) aller Alkalihalogenide (Abb. 2) und NH_4Cl , eine Stellung auf (10 $\bar{1}$ 1) von CaCO_3 und NaNO_3 und 3 gleichwertige bzw. visuell gleich-

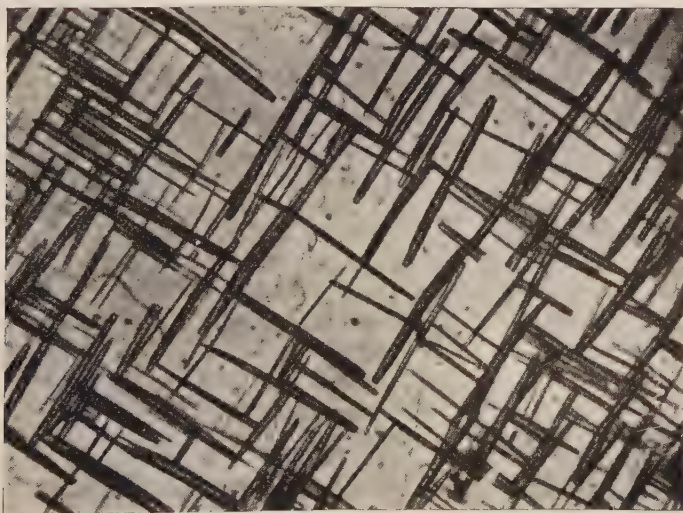


Abb. 2. Alizarin auf (001)- NaCl mit 2 gleichwertigen Stellungen. Nadelachse = $[c]//[110]_{\text{Tr}}$ und $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Tr}}$ (NEUHAUS 1943).

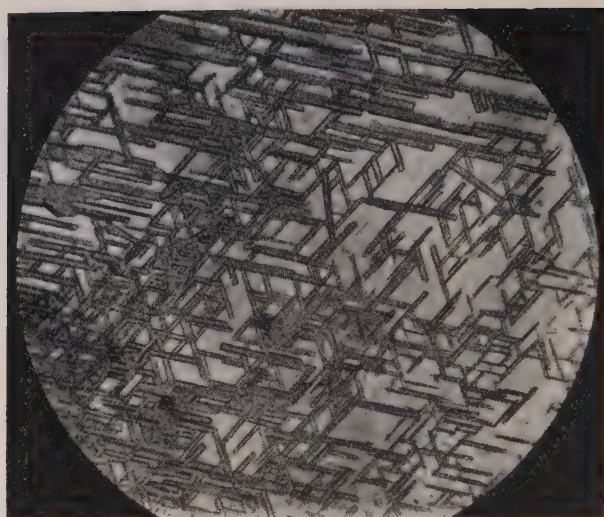


Abb. 3. Alizarin auf (001)-Glimmer; 3 scheinbar gleichwertige Stellungen. Nadelachse // $[110]_{Tr}$, $[1\bar{1}0]_{Tr}$ und $[100]_{Tr}$ (NEUHAUS 1943).

wertig erscheinende Stellungen auf (111)- CaF_2 bzw. (001)-Glimmer (Abb. 3) und (001)-Chlorit. Tatsächlich läßt sich die Ungleichwertigkeit der Stellungen in letzterem Falle im Aufwachsungsbild sehr wohl zum Ausdruck bringen, wenn die Fläche nicht so dicht belegt ist wie in Abb. 3. Im folgenden sei die Deutung des Verwachsungsgesetzes für Alizarin auf NaCl an Hand von Tab. 12 und Fig. 19 (S. 195) nach A. NEUHAUS (75a S. 313/314) gegeben.

Tab. 12: Orientierung von Alizarin auf NaCl, KCl, KBr, KJ und NH_4Cl

Partner	affine Netze	Affine Gitterperioden in Å und Toleranzen*)	
Alizarin (rhb.)	(010)	$[c] = 3,75$ —	$[a] = 21,0$ —
NaCl	(001)	$[110] = 3,98$ (— 6%)	$5 \cdot [110] = 19,9$ (+ 5,5%)
KCl	(001)	$[110] = 4,40$ (— 17%)	$5 \cdot [110] = 22,0$ (— 4,6%)
KBr	(001)	$[110] = 4,62$ (— 19%)	$5 \cdot [110] = 23,1$ (— 10%)
KJ	(001)	$[110] = 4,97$ (— 24%)	$4 \cdot [110] = 20,0$ (+ 5%)
NH_4Cl	(001)	$[100] = 3,86$ (— 3%)	$5 \cdot [010] = 19,3$ (— 8,5%)

*) Bezogen auf den jeweiligen Träger.

Alizarin verwächst also mit allen in Tab. 12 aufgeführten Trägerebenen über (010) mit $[c]$ -Alizarin (Nadelachse) // den Würfflächendiagonalen für die Alkalihalogenide, mit $[c]$ -Alizarin // den Würfelkanten für NH_4Cl . Die Orientierung bleibt mithin für alle Alkalihalogenide konstant trotz der teils ganz erheblichen metrischen Abweichungen (s. Tabelle), aber sie springt mit der Änderung der Struktur der Trägerebene. Wie erklären sich die metrisch teils recht unverständlichen Aufwachsungen z. B. für KBr und KJ?

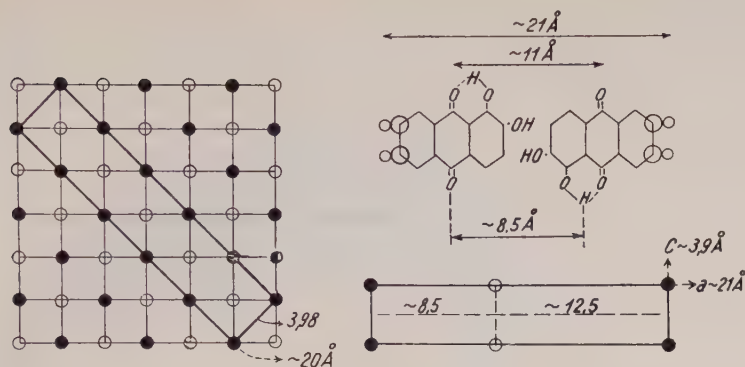


Fig. 19a—c. Alizarin auf (001)-NaCl. Affine Netzausschnitte und Verteilung der korrespondierenden Verknüpfungszentren (dazu Abb. 2). — 19a. (001)-NaCl mit affinem Alizarinausschnitt; 19b. (010)-Alizarin; 19c. Alizarindoppelmolekel (maßstäblich).

Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir zuvor die Orientierung der Gastmoleküle auf der Trägerebene und die beiderseitige Verteilung der verknüpfenden Zentren kennen. Beides ergibt sich aus der angegebenen Orientierung und aus den Strukturdaten des Gastes (75a S. 311/14) wie folgt: Die flachen Alizarinmoleküle liegen im eigenen Gitter mit ihren Ebenen $\pm \perp$ zur Nadelachse, also auch $\pm \perp$ zur Trägerebene und mit ihren Langachsen (Fig. 19) // zur Trägerebene; ferner [c]-Gast (Moleküldicke) // [110] der Alkalihalogenide bzw. [100] von NH_4Cl , [a]-Gast (Moleküllangachse) // $[1\bar{1}0]$ der Alkalihalogenide bzw. [010] von NH_4Cl . Beide genannten Gastperioden sind gemäß Fig. 19 ausschließlich mit negativen OH- bzw. CO- bzw.



Gruppen besetzt, die korrespondierenden Trägerperioden gleichförmig mit Cl- oder Na-Ionen. Das ergibt für den tatsächlich festgestellten Verwachsungsverband also auch energetisch recht plausible Zuordnungen mit Pol—Dipol-Verknüpfung (evtl. unter Beteiligung von H-Brücken). Die zugehörigen Periodenlängen gehen aus Tab. 12 und Fig. 19 hervor. Sie zeigen, daß jeweils eine sehr kurze, einfach-affine Periode (Hauptimpflinie) mit teils hoher Toleranzbeanspruchung und eine polymer-affine Periode (Nebenperiode der Impfung) mit mäßiger Toleranzbeanspruchung vorliegen.

Nach den vorstehenden Feststellungen bildet sich die gefundene, rein metrisch wenig motivierte Orientierung von Alizarin auf KBr und KJ offenbar darum, weil dann die gleichförmig besetzte Hauptwachstumslinie, d. i. die sehr kurze, energetisch stark bevorzugte Nadelperiode dem Potentialtalweg der gleichförmig besetzten [110]-Richtungen des Trägers folgen kann, statt ständig die Potentialkuppen der [100]-Ketten überwinden zu müssen. Die letztere energetische Hemmung besteht für die gleichförmig besetzte Würfelebene des Salmiaks nicht mehr, so daß der Gastkristall sich nunmehr mit der, sein Wachstum beherrschenden, Nadelrichtung // zur metrisch günstigsten Trägerperiode orientiert. Vorstehende Feststellungen haben allgemeinere Gültigkeit, wie frühere Beispiele

(z. B. Harnstoff auf verschiedenen Alkalihalogeniden (s. S. 163)) und weiter unten folgende zeigen dürften. Stets sucht eine kurze, mit starken verknüpfenden Zentren versehene Gitterperiode des Gastes, also eine Hauptrichtung des morphologischen Wachstums, einen Talweg des Potentialgebirges der Trägerebene mit möglichst affiner Periode entlang zu laufen (Hauptimpflinie). Erst in zweiter Linie folgt das seitliche Zusammenwachsen (Nebenperiode der Impfung) der zunächst isoliert vorschießenden Parallelscharen der impfbeherrschenden Wachstumsketten (häufiger Nadelhabitus!). Je nach Symmetrie der Trägerebene können natürlich mehrere gleichwertige Hauptimpflinien vorhanden sein (vgl. Abb. 2 und 3).

β) Variation der Gastsubstanz bei gleichbleibendem Träger.

Bisher wurde die Gastsubstanz konstant gehalten und der Träger variiert. Im folgenden sei bei gleichbleibendem Träger die Gastsubstanz systematisch abgewandelt. Ein geeignetes Beispiel ist die besonders vielfältig substituierbare Gruppe der Anthrazen-Abkömmlinge.

Außer Alizarin ließen sich zahlreiche weitere einfache oder mehrfach substituierte OH- , NH_2 , OCH_3 , $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$, CO- , Cl- , Br- und CH_3 -Abkömmlinge des Anthrazens auf NaCl orientieren, von denen einige aufgeführt seien (75a)¹⁰: Anthranol; Anthrarobin; 1- und 2-Oxyanthrachinon; 1-Methoxy-Anthrachinon; 2-Aminoanthrachinon; 1- und 2-Cl-Anthrachinon; 1-Methamino-Anthrachinon; 1,8-Dioxy-Anthrachinon (Abb. 4); 1,8-Diamino-Anthrachinon; 1,4-Dioxy-Anthrachinon; 1,4-Diamino-Anthrachinon; Purpurin u. a. Nicht bzw. nicht mit analogem Verwachsungsgesetz orientierbar



Abb. 4. 1,8-Dioxy-Anthrachinon auf (001)-NaCl; 2 gleichwertige Stellungen. Nadelachse // $[110]_{\text{Tr}}$ und $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Tr}}$ (NEUHAUS 1943).

¹⁰) Einige dieser Gäste wurden unabhängig auch von I. WILLEMS gefunden (94b, c).

waren: Anthrazen selber und Abkömmlinge mit den Gruppen NO_2 oder SO_3H . Viele der obigen Anthrazen-Abkömmlinge ließen sich auch auf anderen ionogenen Trägern orientieren, z. B. auf Glimmer, Chlorit, CaCO_3 , NaNO_3 , NH_4Cl , CaF_2 , doch war die jeweilige Auswahl von Träger zu Träger verschieden.

Wie ist diese Vielfalt an Gastsustanzen, die auf ein und demselben Träger orientiert abscheidbar sind, zu verstehen? Haben all diese Farbstoffe hinreichend gleiche Kristallstruktur wie Alizarin oder ist der Aufwachstest so unspezifisch, daß eine weitgehende Variation des chemischen Moleküls ertragen wird, ohne daß die Fähigkeit zur Aufwachsung erlischt? Bestehen in allen diesen Fällen wirklich noch 2-dimensionale Strukturanalogien oder kann die zweite Dimension als Orientierungsbedingung überhaupt fallen gelassen werden oder handelt es sich hier überhaupt nicht mehr um Kristallorientierung, d. h. um 1- bis 2-dimensional unendliche Gitteranalogien? Genügen möglicherweise schon molekulare, also endliche Strukturbezüge mit dem Träger? Auf all diese Fragen kann vorläufig keine endgültige Antwort gegeben werden, da außer Alizarin und Anthrachinon keine einzige der vielen orientierbaren Gastsustanzen strukturell hinreichend aufgeklärt ist. Gewisse Einheitlichkeiten im Wachstumshabitus und in der morphologischen und optischen Orientierung, sowie die Natur der austauschbaren aktiven Gruppen (99), sprechen allerdings nachdrücklich für Kristallgitteranalogien 1- bis 2-dimensionaler Natur. Und die scheinbare Unspezifität der Orientierung erklärt sich vermutlich dadurch, daß bei allen orientierbaren Partnern die einzelnen Moleküle analog zum Träger liegen, wie bei Alizarin und Anthrachinon, d. h. Molekülebene \perp Trägerebene und Normale der Molekülebenen \parallel $[110]$ bzw. $[1\bar{1}0]$ -NaCl. Dieser allgemeine Bauplan der Gastkomponenten bleibt offenbar im wesentlichen so lange bestehen, wie die Austauschdeformation die Dickenperiode der aromatischen Ringe nicht wesentlich ändert. Das gilt für Cl , CH_3 , OH , NH_2 , $\text{CH}_3\cdot\text{O}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{NH}$, nicht aber für NO_2 und SO_3H (95a, 99). Hiernach scheint also zum wenigsten 1-dimensionale Gitteranalogie für alle Gäste zu bestehen. Zugleich eröffnen sich Testmöglichkeiten für den Bau der Gastsustanzen nach dieser Hauptimpflinie. Im einzelnen wären dazu natürlich noch zahlreiche Sonderfragen zu berücksichtigen, insbesondere die mannigfachen Polymorphiemöglichkeiten organischer Substanzen

(Näheres s. 75a). Für die Orientierung des einzelnen Moleküls war es weiterhin wichtig, ob aktive Gruppen sich nur an der Langseite des Moleküls (Stellungen 1, 4, 5, 8, 9, 10 der Fig. 20) oder nur an der Querseite (Stellungen 2, 3, 6 und 7 der Fig. 20) befinden. Im ersteren Falle liegt das Molekül mit der Langachse (planarer Verwachstustypus), im zweiten Falle mit der Querachse (linearer Verwachstustyp) der Trägerebene an (s. Fig. 17 S. 183).

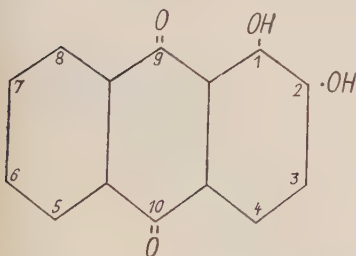


Fig. 20. Alizarinmolekül mit Stellungenbezeichnung.

In scheinbarem Gegensatz zu der vorstehend festgestellten Gleichförmigkeit der Orientierung organischer Dipolsubstanzen auf Alkalihalogeniden steht ein Befund von I. WILLEMS, nach dem C_6Cl_5OH auf (001)-NaCl in Diagonalstellung aufwächst, auf (001)-KCl hingegen kantenparallel (94b). Dieser Orientierungsumsprung erscheint überraschend. Er ließe sich aber recht zwanglos erklären, wenn man gemäß den Daten von Tab. 13 die Dimorphie von C_6Cl_5OH heranzieht (vgl. 75c). Hiernach ist die instabile Form zu (001)-NaCl in Diagonalstellung vorzüglich gitteranalog, so daß für sie entsprechendes Orientierungsverhalten auf (001)-NaCl zu erwarten wäre, wie für die mit dieser Form isotypen aber stabilen Formen von C_6Cl_6 , $C_6Cl_5 \cdot NH_2$ und $C_6Br_5 \cdot OH$. Anders die stabile Modifikation von C_6Cl_5OH . Sie weist, wie die Daten der Tab. 13 zeigen, zu (001)-NaCl keine nennenswerten 2-dimensionalen Analogien auf, wohl aber zu (001)-KCl, und zwar bei kantenparalleler Aufwachsung bessere als bei Diagonalorientierung. Das ist aber gerade der Befund von I. WILLEMS, der sich somit durchaus in die allgemeinen Erfahrungen einfügen würde.

Tab. 13: Orientierung NaCl — Benzolhalogenide

Partner	affine Netze	Affine Gittergeraden in Å	
NaCl	(001)	[110] = 3,98	[1 $\bar{1}$ 0] = 3,98
C_6Cl_6 (mkl.-stab.)	(001)	b = 3,85*)	a = 8,1*)
$C_6Cl_5 \cdot NH_2$ (mkl.-stab.)	(001)	b = 3,84*)	a = 8,0*)
C_6Br_5OH (mkl.-stab.)	(001)	b = 4,04*)	a = 8,5*)
C_6Cl_5OH (mkl.-instab.)	(001)	b = 3,84*)	a = 8,0*)
C_6Cl_5OH (mkl.-stab.)	(001)	b = 4,97*)	a = 12,1*)
KCl	(001)	[110] = 4,40	[1 $\bar{1}$ 0] = 4,40
	(001)	[100] = 6,26	[100] = 6,26

*) Röntgendaten nach (75c); b ist in allen Fällen die Nadelachse.

2. Ionengitter — Dipolfreie organische Substanzen

Verwachsungen dieses Typs sind weit spärlicher als jene zwischen Ionengittern und Dipolstoffen. Bekanntgemacht wurden bisher nur einige Orientierungen aromatischer Halogenide, z. B. C_6Cl_6 , $C_6Cl_5CH_3$, C_6Cl_5H und $C_6(C_2H_5)_6$ auf (001)-NaCl (75c, 94f sowie Tab. 13). Die Verknüpfung kann in diesen Fällen wohl nur über Ion-Induktionsbindung bzw. für die analogen Aufwachsungen auf Rohrzucker (95b) über Dipol-Induktionsbindung gedacht werden.

3. H-Brücken als Verknüpfungskraft orientierter Verwachsungen

Nach G. BRIEGLEB (74a und b), dessen neuester Darstellung über H-Brücken (Protonbrücken nach B. EISTERT — 102; s. a. W. HÜCKEL — 103, II, S. 234) wir hier folgen, hat sich die frühere Resonanzauffassung der H-

Brückenbindung erheblich zugunsten einer vorwiegend elektrostatischen gewandelt. H-Brücken sind hiernach zur Hauptsache als vorherrschender Dipolanziehungseffekt mit überlagerten Induktions- und Dispersionseffekten zu verstehen, nebst einem besonderen Resonanzbetrag, der sich aus der teilweisen Überlappung der Ladungswolken der durch das H-Proton verknüpften Atome herleitet. Wegen des vorherrschenden Dipoleinflusses findet sich die H-Brückenbindung demgemäß hauptsächlich zwischen Bindungen $X-H-X$ bzw. $X-H-Y$, wobei X und Y die ausgesprochen negativen Atome F, O und N kennzeichnen (in weit geringerem Maße auch Cl, S, P). Beispiele: $F-H \dots F$ in Flußsäure, $O-H \dots OH$ in Oxalsäure-Dihydrat (60d), $O-H \dots O=C$ in dimeren Carbonsäuren, $NH_2 \dots O=C$ in Säureamiden. Dieser Verknüpfungsmechanismus ist für organische Substanzen, Hydrate (z. B. Oxalsäuredihydrat (60d) und Ammoniakate wohlbegründet und experimentell erwiesen (z. B. verkürzte Röntgenabstände; geänderte UR- und Raman-Schwingungsfrequenzen (s. BRIEGLEB 74b, Tab. 3 und 4; W. HÜCKEL, 103, II S. 244)).

Welche Rolle spielt nun die H-Brücke als verknüpfende Kraft orientierter Kristallverwachsungen? I. WILLEMS nimmt für seine Orientierungen, soweit sie die notwendigen Bindungsgruppen OH, NH_2 usw. enthalten, allgemein H-Brückenbindung an (93, 94), ohne daß hierfür wirkliche Unterlagen erbracht werden konnten. A. NEUHAUS zählt diese Verwachsungsfälle, ohne H-Brücken prinzipiell abzulehnen, zur allgemeineren Gruppe der Dipol—Dipol- bzw. Ion—Dipol-Verknüpfungen (61a, 75a—c). In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit beschäftigt sich auch H. HOYER (104) mit der Verknüpfungsweise orientierter Verwachsungen organischer Substanzen. Er scheint mehr zur H-Brückenauffassung zu neigen. Betrachten wir also die vorhandenen Unterlagen.

Verwachsungspartner, die die erforderlichen Bindungsgruppen aufweisen, die also für die Prüfung dieser Frage geeignet scheinen, sind in größerer Zahl bekannt. Im folgenden seien einige typische Beispiele zusammengestellt:

a) Organische Oxy- und Amino-Verbindungen auf Ionen-trägern.

Hydrochinon $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot OH$ auf (10 $\bar{1}$ 1)-Calcit, desgl. auf anderen rhomboedrischen Karbonaten, auf $NaNO_3$, (001)- $SrSO_4$ (Cölestin) und (001)-Baryt (93).

Hydrochinon auf verschiedenen Glimmern und glimmerartigen Mineralen (93). Urotropin, $C_6H_{12}N_4$ auf (010)-Gips. Der analoge Versuch auf Glimmer war negativ (93, S. 153). p-Oxydiphenyl, 3-Oxypyren und 3-Aminopyren auf (10 $\bar{1}$ 1)-Calcit (93, 104).

Alizarin u. v. a. Oxy- und Amino-Abkömmlinge des Anthrazens auf $CaCO_3$, $NaNO_3$, Ammon- und Alkalihalogeniden, CaF_2 , Glimmer, Chlorit (75a, 94b, c). Weitere Orientierungen wurden mit Salizylsäure, p-Phenylen-diamin, p, p'-Nitroanilin u. a. Oxy- und Aminoabkömmlingen des Benzols und Naphthalins auf obigen Tränergittern erhalten (75a, 94b, c, 61a).

β) Organische Oxy- und Aminoverbindungen auf Dipolträgern.

Hydrochinon auf (010)-Gips (94b, S. 232). Bernsteinsäure auf (001)-Talk (94b, S. 232).

Alizarin, $C_6Cl_5NH_2$ u. a. Oxy- und Aminoverbindungen des Anthrazens, Naphthalins und Benzols auf (100)-Rohrzucker (61b).

γ) Diskussion: Für die Verknüpfung von Hydrochinon mit Gips stehen beiderseits OH-Dipole zur Verfügung, so daß gemäß den allgemeinen organischen Erfahrungen H-Brückenbindung wohl denkbar wäre. Entsprechendes gilt für die restlichen Beispiele der Gruppe (β). Dennoch muß festgestellt werden, daß die bloße Möglichkeit für H-Brückenbindung noch nicht als Beweis angesehen werden kann. Das mögen die Orientierungen von C_6Cl_5OH , $C_6Cl_5NH_2$, C_6Br_5OH aber auch von C_6Cl_6 und $C_6Cl_5CH_3$ auf (001)-NaCl zeigen (94b, 75c): Nach I. WILLEMS lassen sich nur die drei Dipolsubstanzen orientieren, nicht aber die zwei letzteren, dipolfreien Benzolabkömmlinge. Damit lag der Schluß der H-Brückenbindung für die drei ersteren Partner in der Tat nahe (94b). Nachfolgende Untersuchungen von A. NEUHAUS ergaben jedoch, daß alle genannten 5 Substanzen orientiert auf (001)-NaCl aufwachsen, und zwar mit gleichem Wachstums- und Orientierungshabitus! Damit sollte man einen einheitlichen Verknüpfungsmechanismus für alle 5 Gäste erwarten, d. h. aber, daß die H-Brückenbindung zum wenigsten nicht die herrschende Verknüpfungsweise sein kann.

Einen besonders interessanten Fall bildet die Orientierung von Bernsteinsäure auf Talk (94b, S. 232). In diesem Fall wäre Dipol—Dipol-Verknüpfung bzw. H-Brücke zwischen einer organischen Oxy-Verbindung und einer anorganischen OH-Gruppe anzunehmen. Dieses System könnte damit als Modell für chromatographische Trennungen von Oxy- und Aminoverbindungen an $Si(OH)_x$ - und $Al(OH)_x$ -Säulen dienen. (HOYER (104), NEUHAUS (87). Leider erscheint gerade dieser Aufwachsungsbefund wenig gesichert und ermangelt überdies jeglicher Beschreibung.

Nach I. WILLEMS sollen auch die oben angegebenen Orientierungen organischer Oxy- und Aminoverbindungen auf den anorganischen Ionenträgern $CaCO_3$, $NaNO_3$, $BaSO_4$, auf den verschiedenen Glimmern und sonstigen glimmerartigen Mineralen auf H-Brückenbindung beruhen. Es müßte sich also in diesen Fällen eine H-Brücke zwischen je einem OH-Sauerstoff bzw. NH_2 -Stickstoff und je einem Sauerstoff des Si—O-Anionenkomplexes der Silikate bzw. des CO_3 - bzw. NO_3 - bzw. SO_4 -Komplexes ausbilden. Das Proton müßte also die sehr fest gebundenen Sauerstoffatome dieser Komplexe genügend auflockern können.

Das Aufwachsungsexperiment ergab nun, daß die Orientierung besonders leicht auf Muscovit gelingt, viel schlechter auf Margarit, Lepidolith und Zinnwaldit. Negativ waren Orientierungsversuche auf Biotit, Phlogopit, Chloritoid, Pennin und Klinochlor (94b, S. 147). Eine ähnliche Abstufung der Aufwachsungsleichtigkeit erhielt bereits P. GAUBERT bei Orientierungsversuchen von Alkalihalogeniden auf verschiedenen Glimmern (52).

Bei den vorstehend genannten Trägern bleibt der Anionenkomplex und damit der Bindungszustand und die Reaktionsfähigkeit der halb-unpolar

gebundenen O-Atome kommensurabel, während das Kation von K über Ca und Li nach Mg und Fe wechselt. Das Aufwuchsverhalten ändert sich also offensichtlich mit dem Kation, dessen Reaktionsfähigkeit im Kristallgitterverband ziemlich allgemein mit der Reihe K, Na—Ca—Li—Mg, Fe fällt (vgl. B III g). Bedenken wir ferner, daß in den ionenfreien Schichtengittern Talk, Pyrophyllit, Kaolin der Bindungszustand der O-Atome praktisch ident ist mit jenem in den obigen ionenhaltigen Schichtsilikaten, so folgt wohl zwingend, daß die **O-Atome nicht die Akzeptorstellen der Verknüpfung sind, daß also nicht H-Brückenbindung, sondern Ion—Dipol-Verknüpfung** vorliegt. Entsprechendes dürfte im allgemeinen auch für die weiteren genannten Orientierungen organischer Dipolsubstanzen mit OH- bzw. NH_2 -Gruppen auf ionogenen Trägern mit halb-unpolar gebundenen O-Atomen gelten, also insbesondere für alle Verwachsungen auf Karbonaten, Nitraten, Sulfaten u. a. (75a, 61a). Mit dieser Deutung des Verknüpfungsmechanismus steht der Befund von A. NEUHAUS, daß Oxy- und Amino-Verbindungen im großen ganzen gleich gut orientieren, während sie sich nach H. HOYER (104) in der chromatographischen Säule gegenüber $\text{Si}(\text{OH})_x$ und $\text{Al}(\text{OH})_x$ deutlich verschieden verhalten, gut im Einklang (im letzteren Falle liegen auf Seiten des Trägers hoch angeregte OH-Gruppen vor und damit Brückenverknüpfungen mit Oxy- und Amino-Verbindungen nahe¹¹). Der Nachweis von H-Brücken als verknüpfende Kraft bei orientierten Verwachsungen ist vorläufig also noch wenig überzeugend (vgl. auch S. 210).

4. Kovalente Hauptvalenzgitter — Organische Substanzen

Als kovalente Hauptvalenzgitter seien außer den typischen Vertretern aus der Reihe der Diamant—Zinkblende—Wurzit-Strukturen auch die überwiegend homöpolaren Kristallgitter mit $\text{U} \rightarrow \text{P}$ -Mischbindung und die überwiegend kovalent gebundenen Gitterteile der Kristallarten mit mehrfachen Bindungszuständen zusammengefaßt. Zu ihnen zählen also die meisten Sulfide, Arsenide und sonstigen Chalkogenide, ferner Schwefel, Karborund, Korund, die verschiedenen SiO_2 -Modifikationen und die Anionenteile der Ketten-Netz- und Raumsilikate, nicht aber die überwiegend bis nahezu rein ionogenen Alkali- und Erdalkali-Bausteine der letzteren Gitter (vgl. auch Einleitung zu Abschn. B III c 1).

Wie ein Blick in das Schrifttum zeigt, ist mit dem Überwechseln von Ionenträgern zu derartigen kovalenten Trägern von der Orientierungsfreudigkeit der organischen Molekelgitter nicht mehr viel übrig geblieben. Orientierungen sind bisher nur bekannt geworden auf Sb_2S_3 , PbS und ZnS. Das entspricht also durchaus den Erfahrungen bei Abscheidung von ionogenen Substanzen auf kovalenten Trägern (B, II, 1). Einzelergebnisse:

a) Das älteste Beispiel dieses Typs ist die von L. ROYER (59) bekanntgemachte Orientierung von Thioharnstoff auf Zinkblende. Nach einem

¹¹ Es sei hier erlaubt darauf hinzuweisen, daß im Institut des Verfassers schon in den Jahren 1943/1944 verschiedene organische Substanzen, z. B. m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol, nach dem chromatographischen Verfahren an Mineralsäulen, z. B. von BaSO_4 oder CaCO_3 , zu trennen versucht wurden (Arbeiten im Auftrag des RWA.; vgl. auch 87b).

andern Darstellungsverfahren (sublimativ) hat auch A. NEUHAUS die Orientierung von Thioharnstoff auf ZnS (desgl. auf PbS, Sb_2S_3 und Glimmer) untersucht und 2 weitere, mit ROYER's Orientierung nicht identische Verwachsungen erhalten (61 b). Die in allen 3 Fällen bestehenden guten Strukturanalogien sind in der Tab. 14, die Orientierungen selber durch die Abb. 5 und 6 wiedergegeben. In allen Fällen gelang die genaue Orientierung des einzelnen Gastmoleküls zur Trägerebene (Näheres s. 61 b). Es handelt sich bei diesen Verwachsungen, im Gegensatz zu den drei Hydrochinon-Orientierungen (36, 59, 93, 4, 61 a), also stets um die gleiche Modifikation. Wiederum treten nur Netzebenen und Gittergerade mit kleinsten Indizes auf. Die affinen Gitterperioden sind in allen 3 Fällen einfach- oder dimer-analog und sehr nahe gleich. Die Bindung kann in zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder verknüpft man die Dipole des Gastes mit den (stark untergeordneten) ionogenen Bindungsanteilen des ZnS oder man nimmt grundsätzlich Induktionsmöglichkeit für kovalent gebundene deformierbare Gitterbausteine an (hier vornehmlich für S). Nach ersterer Ansicht ergäbe sich Ion—Dipol-Bindung, nach letzterer, hier bevorzugter Ansicht, Dipol-Induktionsbindung. (Zur Begründung der letzteren Ansicht s. B, III, g).

Tab. 14: Orientierung von Thioharnstoff auf (110)-Zinkblende

Partner	affine Netze	affine Gitterperioden in Å	
Zinkblende	(110)	$[a] = 5,42$	$[110] = 7,64$
Thio- harnstoff	ROYER (001)	$[a] = 5,47$	$[b] = 7,64$
	NEUHAUS I (010)	$[a] = 5,47$	$[c] = 8,56$
	NEUHAUS II (101)	$[101] = 10,2$	$[b] = 7,64$

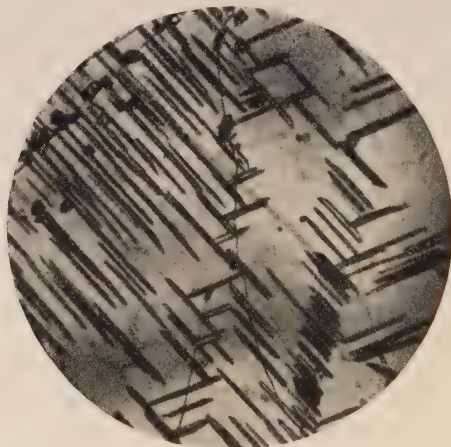


Abb. 5. Thioharnstoff auf (110)-Zinkblende (Zwillingskristall). 1. Stellung (NEUHAUS 1943).

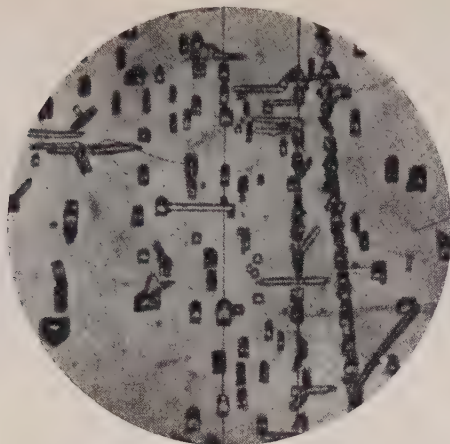


Abb. 6. Thioharnstoff auf Zinkblende (Zwillingskristall). Überwiegend Stellung II. (NEUHAUS 1943).

β) Alizarin und zahlreiche weitere mit ihm partiell-isomorphe Anthrazen-Abkömmlinge lassen sich orientiert auf (110)-ZnS, (001)- Sb_2S_3 (Abb. 7) und (001)-PbS abscheiden (75a und d). Auch in diesem Falle konnte die bestehende 2-dimensionale Gitteranalogie am Beispiel des Alizarins geklärt und die Lage des einzelnen Gastmoleküls zum Träger fixiert werden. Die Ergebnisse enthalten die Fig. 21—22. Als verknüpfende Kräfte wirken wiederum Ion—Dipol-Bindung bzw. Dipol-Induktionsbindung (möglicherweise wirken hier auch H-Brücken mit (94e)).

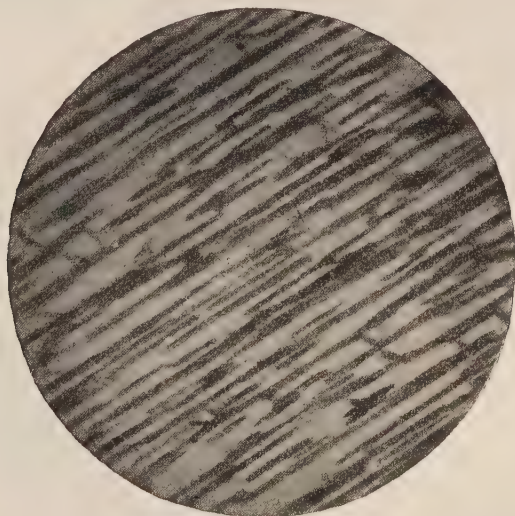


Abb. 7. Alizarin auf (001)- Sb_2S_3 (Auflichtbild). Nadelachse // [b]-Träger (NEUHAUS 1943).

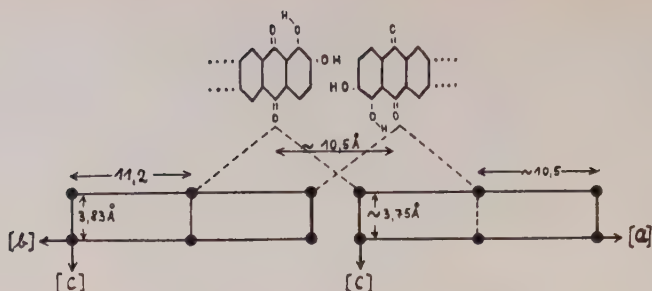


Fig. 21 a + b. Alizarin auf (001)- Sb_2S_3 . Affine Netzausschnitte. — 21a. (001)- Sb_2S_3 (links); 21b. (010)-Alizarin.

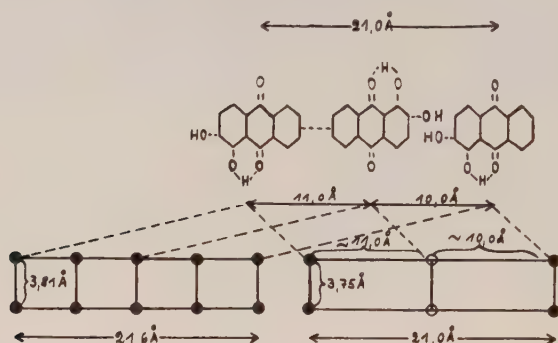


Fig. 22 a + b. Alizarin auf (110)-Zinkblende. Affine Netzausschnitte und Verteilung der korrespondierenden Verknüpfungszentren. Linkes Netz: (110)-Zinkblende. Rechtes Netz: (010)-Alizarin.

γ) Wie im letzten Abschnitt bereits mitgeteilt wurde, lassen sich auch $\text{C}_6\text{Br}_5\text{OH}$ und $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NH}_2$ sublimativ sehr schön auf (110)-ZnS orientieren (75c). Aufwuchsversuche, die unter den gleichen Bedingungen mit C_6Cl_6 und $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{CH}_3$ vorgenommen wurden, verliefen jedoch negativ. A. NEUHAUS erklärte diesen Befund mit den unpolaren Bindungszuständen beider Partner und glaubte damit einen Test für kovalente Bindung zu haben (75c). Kontrolluntersuchungen von I. WILLEMS (94h) ergaben jedoch auch für die letzteren Partner klare Orientierung, so daß der Schluß von A. NEUHAUS nur für die gewählten Versuchsbedingungen gelten kann.

Auch für die vorstehenden Gastsustanzen konnte das Verwachsungsgesetz vollständig aufgeklärt und die Lage der einzelnen Gastmoleküle zum Träger festgelegt werden (alle Molekülebenen stehen \perp Trägerebene). Damit ließ sich weiter zeigen, daß WILLEMS' These der H-Brückenbindung auch für die vorstehenden Verwachsungen nicht zutreffen kann.

Als weniger gut untersuchte Verwachsungen seien noch angegeben (61a):

Dibrom-Oxin; 1,4-Dioxynaphthalin; 1,5-Dioxynaphthalin, β -Naphthochinon, Bernsteinsäureanhydrid, m-Dinitrobenzol¹², p-Nitrobenzoesäure,

p-Amidobenzoessäure, p-Nitrophenol¹²⁾, p-Amidophenol¹²⁾, Benzidin¹²⁾, p-Amidosalicylsäure¹²⁾ auf (001)-Sb₂S₃.

Dibromoxin; 1,5-Dioxy-naphthalin; β -Naphthochinon; 1, 3, 5-Trinitrobenzol¹²⁾, Thioharnstoff, m-Nitro-o-Cl-Benzoesäure auf (001)-PbS.

2,7-Dioxy-naphthalin, Bernsteinsäureanhydrid, m-Dinitrobenzol¹²⁾, 1, 3, 5-Trinitrobenzol¹²⁾, p-Nitrobenzoessäure, Phthalimid auf (110)-ZnS.

Weitere, als Flotationsmodellversuche gedachte, Aufwachsungen von A. NEUHAUS u. Mitarb. auf Chalkogeniden (Pyrit, Arsenkies, Kupferkies) und auf halbunpolar gebundenen Oxyden und Silikaten (Topas, Korund, Quarz, Zinnstein, TiO₂) blieben im wesentlichen negativ (87b). Dieses Ergebnis scheint für den ROYER-FRIEDEL'schen Satz zu sprechen, daß Orientierung nur zwischen Partnern möglich sei, die im gelösten oder geschmolzenen Zustand polar sind (59). Unter B, III, g wird jedoch gezeigt werden, daß diese Ergebnisse auch ganz anders gedeutet werden können.

d) Metallgitter — Organische Molekelgitter

Untersuchungen über das Aufwachsungsverhalten organischer Molekelgitter auf Metallen sind bisher sehr spärlich. Den ersten diesbezüglichen Orientierungsbefund auf einem Halbmetall machte I. WILLEMS in Gestalt der Aufwachsung von Anthrachinon auf (0001)-Sb (94c) bekannt¹³⁾. Entsprechend der hexagonalen Symmetrie der Trägerebene setzt sich der Gast in 3 gleichartigen Stellungen ab (Längszone der nadligen Kriställchen parallel den Spaltspuren nach (02 $\bar{2}$ 1) oder (01 $\bar{1}$ 2). I. WILLEMS betrachtet diese Verwachsung, gemäß seiner These, daß orientierte Verwachsungen Modelle für MV sind, als Modell für Metallketyle (105). Da die Orientierungsangaben zur Prüfung der These nicht ausreichen, so wäre auch für dieses Verwachsungsbeispiel eine sorgfältige Detailuntersuchung zur Feststellung des tatsächlichen Verwachsungsverbandes in der Kontaktfläche sehr erwünscht (vgl. auch B, III, c).

Die ersten Orientierungen auf echten Metallen machten A. NEUHAUS und W. NOLL bekannt (75e, 61a). Als Trägerkristalle dienten Ag und Cu in Form von Einkristallfolien, die durch Hochvakuum-Sublimation auf (001)-NaCl und (001)-Glimmer erzeugt worden waren und die Trägerebenen (001)-Cu, (001)-Ag und (111)-Cu lieferten. Als Gastsustanzen dienten Bromanil, Chloranil, C₆Cl₅NH₂, C₆Br₅OH, C₆Cl₅OH, Bernsteinsäureanhydrid und, zwecks Studiums von Fragen der Metallverlackung, vor allem Alizarin u. a. Anthrazen-Abkömmlinge (87b). Insbesondere die orientierte Abscheidung von Alizarin wurde von A. NEUHAUS u. Mitarb. bereits seit 1943 regelmäßig benutzt, um ohne Röntgen- bzw. Elektronenmethoden die Orientierung der aufgedampften Metallhäute zu bestimmen (vgl. Abb. 8). Es wurden folgende Orientierungen gefunden und beschrieben:

1. Bromanil C₆Br₄O₂ und Chloranil C₆Cl₄O₂ auf (001)-Silber. Der Gast bildet Nadelchen // [100]-Ag, die sich bei stärkerer Vergrößerung als Anein-

¹²⁾ Aus unveröffentlichten Untersuchungen zur Trennung von m-Dinitrobenzol und 1,3,5-Trinitrobenzol durch orientierte Adsorption (vgl. Anm. 11).

¹³⁾ Analoge Orientierung erhielt Verf. für Alizarin auf (0001)-Bi (unveröffentlicht).

anderreihung von Rhomben erwiesen. Orientierung: $(001)_G // (001)\text{-Ag}$; $[a]_G$ und $[b]_G // [100]\text{-Ag}$ und $[010]\text{-Ag}$. Das ergibt die vorzügliche polymere 2-dimensionale Analogie der Figg. 23a und b. Um den auswählenden Einfluß

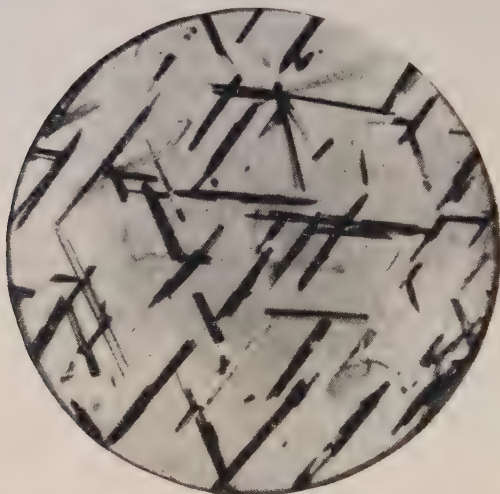
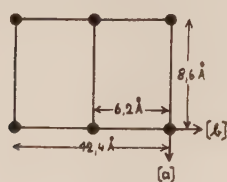
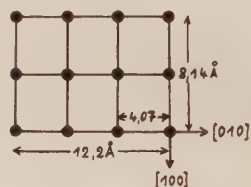


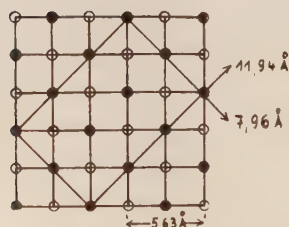
Abb. 8. 1,4-Dioxyanthrachinon auf $(111)\text{-Ag}$; Ag durch Aufdampfen auf $(001)\text{-Glimmer}$ erzeugt. 3 gleichwertig erscheinende Stellungen. Vergr. $300\times$; Auflichtbild (NEUHAUS 1943).



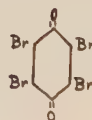
23 a



23 b



23 c



23 d

Fig. 23a—d. Bromanil auf $(001)\text{-Ag}$ und $(001)\text{-NaCl}$. Affine Netzausschnitte. — 23a. $(001)\text{-Bromanil}$; 23 b. $(001)\text{-Ag}$; 23 c. $(001)\text{-NaCl}$ mit affinem Bromanilausschnitt; 23 d. Bromanilmolekel.

der Metrik zu zeigen, den Metallträger, ähnlich den Spaltflächen der Schichtgitter, wegen ihrer gleichförmigen Bausteinbesetzung besonders gut zeigen, sei mit Fig. 23c die andersartige Ausrichtung der Pseudonädelchen des Bromanils auf (001)-NaCl wiedergegeben (Diagonalorientierung).

2. C_6Br_5OH und $C_6Cl_5NH_2$ auf (001)-Ag mit (001)_G // (001)-Ag und [a]_G // [100]-Ag und [b]_G // [010]-Ag (Zellendaten für $C_6Cl_5NH_2$: [a] = 8,0 Å; [b] = 3,84 Å = morphologische Nadelachse; [c] = 16,3 Å; $\angle \beta = 118^\circ$. C_6Br_5OH : [a] = 8,5 Å; [b] = 4,04 Å = morphologische Nadelachse; [c] = 16,5 Å; $\angle \beta = 118^\circ$ (vgl. Tab. 13, S. 198).

3. C_6Cl_5OH (stab. Mod. (vgl. Tab. 13 S. 198) auf (001)-Cu mit (001)_G // (001)-Cu und [b]_G = Nadelachse // [110]-Cu. (Zellendaten: für C_6Cl_5OH stabil: [a] = 12,1 Å; [b] = 4,97 Å; [c] = 16,3 Å; $\angle \beta = 64^\circ$; z = 4 (75c).)

4. Alizarin u. a. Anthrazen-Abkömmlinge bilden auf (001)-Ag und (001)-Cu Nadelchen // [100] mit 2 gleichwertigen Stellungen (Nadelachse = [c] = 3,75 Å; [100]-Ag = 4,07 Å; [100]-Cu = 3,61 Å), desgl. auf (111)-Cu-Nadelchen in 3 gleichwertigen Stellungen (Abb. 8). Verwachsungsebene des Gastes ist wiederum (010). Damit stehen sich in der Kontaktebene also Ag-Atome einerseits, OH- bzw. CO- bzw. O $\begin{smallmatrix} \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ O-Gruppen andererseits gegenüber.

Das ergäbe allgemein Dipol—Bildpol-Verknüpfung bzw. Dipol-Induktionsverknüpfung. Wegen der Lackbildungstendenz Ag—Alizarin dürfte in diesem Falle jedoch Tendenz zu innerer Komplexbildung, also zu gesteigerter Wechselwirkung, anzunehmen sein.

e) Anorganische Nebenvalenzgitter als Orientierungspartner

Im Gegensatz zur differenzierenden Behandlung der Nebenvalenzkräfte in der Strukturlehre der organischen Substanzen, pflegt man die Nebenvalenzkräfte, d. h. die Restvalenzbetätigungen hauptvalenzmäßig abgesättigter Gitterkomplexe, im Bereich der anorganischen Strukturen immer noch summarisch als „VAN DER WAALS“-Kräfte bzw. zwischenmolekulare Kräfte¹⁴⁾ zu bezeichnen. Das mag für reine Strukturbetrachtungen allenfalls ausreichen. Für die hier zu behandelnden orientierten Kristallabscheidungen, wie allgemein für Fragen des Reaktionsverhaltens kristalliner Oberflächen, ist jedoch eine spezialisiertere Betrachtung notwendig. Es ist daher im folgenden die an den organischen Substanzen erarbeitete, aber durchaus allgemein gültige, Unterteilung der zwischenmolekularen Kräfte¹⁴⁾ in drei Haupttypen, Richtkräfte, Induktionskräfte und Dispersionskräfte (Näheres s. B, III, a) auf die anorganischen Kristallgitter mit Nebenvalenzkräften übertragen:

Richtkräfte (p) wirken in anorganischen Molekelgittern und Schichtgittern mit in sich meist kovalent gebundenen, polaren Baugruppen, wie OH, H₂O, NH₃. Beispiele: Hydrargillit Al(OH)₃ und Brucit Mg(OH)₂ \perp (001), Gips \perp (010) u. a. Hydrate, Ammoniakate, basische Salze.

¹⁴⁾ Die Bezeichnung „VAN DER WAALS“-Kräfte wird doppeldeutig gebraucht, für die gesamten zwischenmolekularen Kräfte und für die reinen Dispersionskräfte. Sie wird daher am besten gemieden (vgl. auch Anm. 6 S. 180).

Induktionskräfte (i) wirken in anorganischen Molekelgittern und Schichtgittern mit starken polarisierenden Zentren (Schwermetalle) und stark polarisierbaren Atomen, wie Cl, Br, J, S, Se, As (koordinative Valenzabsättigung infolge Durchgriffs des koordinativ unabgesättigten Feldes des Zentralatoms im Sinne von W. KOSSEL (62 d)). Beispiele: CdCl_2 , FeBr_2 , SnJ_4 u. v. a. Schwermetall-Halogenide. Die Festigkeit des induktiven Gitterverbandes wechselt naturgemäß mit der Koordinationskraft (Durchgriff) des Schwermetalls und mit der Polarisierbarkeit des Halogens.

Gerade die **Induktionsbindung ist für orientierte Kristallabscheidungen von besonderer Wichtigkeit und Vielfalt**, weil in der Kontaktebene der verwachsenden Partner außer den gittereigenen Polarisierungseinflüssen, je nach Natur des anderen Partners, noch Ionen bzw. Dipole bzw. sonstige koordinativ aktive Zentren des letzteren einwirken können. Innerhalb der Kontaktschicht orientierter Verwachsungen ergeben sich somit vielfältigere Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den Bausteinen als im einzelnen Kristallgitter.

Dispersionskräfte (London-Kräfte u) sind allgegenwärtig. Sie überlagern sich allen Haupt- und Nebenvalenzkräften und bewirken die reine physikalische Adsorption. Bei allen Hauptvalenzverknüpfungen ist ihr Anteil am Kohäsionsverband völlig zu vernachlässigen. Bei Dipol—Dipol-Verknüpfungen dürfte er im allgemeinen mäßig, bei Induktionsverknüpfungen merklich, aber im allgemeinen noch untergeordnet sein. In reiner Form scheinen Dispersionskräfte im anorganischen Bereich nur bei den Edelgasgittern aufzutreten.

Die Verknüpfung der Schichtpakete im Hydrargillit, die Verknüpfung der Spaltebenen im Gips und die Verknüpfung der Doppelketten im Chrysotil wären hiernach als vorherrschende Dipol—Dipol-Verknüpfung mit überlagerter, aber untergeordneter Dispersionsbindung zu bezeichnen, die Verknüpfung der Schichtpakete im CdJ_2 -Gitter, die Verknüpfung der As_4S_6 -Moleküle im Arsenitgitter als Induktionsbindung mit überlagerter Dispersionsbindung, die Verknüpfung der Edelgasatome in ihren Gittern als reine Dispersionsbindung.

Haupt- und Nebenvalenz lassen sich insbesondere bei der Induktionsbindung nicht immer eindeutig unterscheiden. Es gibt alle Übergänge, da bei jeder zwischenmolekularen Betätigung auch die Hauptvalenz mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen wird (Polarisation und Kontrapolarisation von V. M. GOLDSCHMIDT (68 b) vgl. auch KOSSEL (62 d)).

Ein Beispiel deutlicher Kontrapolarisation bildet das As_4O_6 -Gitter, ein Beispiel extremer Kontrapolarisation mit völliger Umordnung der Elektronenbahnen ist die Komplexbildung, z. B. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow [\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-(\text{NH}_4)^+_{-2}$. Kontrapolarisierende Einflüsse der vielfältigsten Art sind aber insbesondere in der Kontaktschicht orientierter Verwachsungen zu erwarten (vgl. B, II, f), so daß gerade bei letzteren alle Abschattierungen energetischer Wechselwirkungsmöglichkeiten erwartet werden müssen.

Beispiele für orientierte Verwachsungen anorganischer Nebenvalenzgitter sind bisher nur spärlich bekanntgeworden:

1. Verwachsung zweier anorganischer Nebenvalenzgitter

Einziges bekanntgewordenes Beispiel scheint die von P. GAUBERT (35) gefundene Aufwachsung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf allen Vertretern der tetragonalen bzw. pseudotetragonalen Uranglimmergruppe: Autunit $\text{Ca}[\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; Torbernit (Chalkolith) $\text{Cu}[\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; Uranocircit $\text{Ba}[\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und ihrer Metaverbindungen zu sein. Verwachsungsgesetz für alle Träger: (010)-Gast // (001)-Träger; Kante $[010-001]_G$ // $[010-001]_T$ bzw. $[100-001]$ -Träger.

In Träger- und Gastebene dürften vornehmlich die großen H_2O -Dipole freiliegen und somit die Verknüpfung bewirken. Das ergibt Dipol—Dipol-Bindung mit Induktionsanteilen.

2. Anorganische Nebenvalenzgitter — Ionengitter

Nach L. ROYER (59d) lassen sich nahezu alle Alkalihalogenide, die mit den Glimmern verwachsen, auch auf (001)-Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH}_3)$ orientieren. Verwachsungsgesetz: (111)_G // (001)-Träger, doch ist das pseudotrigonale Trägernetz gegenüber (001)-Glimmer um 90° bzw. 30° gedreht; [100]-Glimmer entspricht also [010]-Hydrargillit. Die metrische Analogie ist ähnlich gut wie für Glimmer. An Stelle der K-Ionen der Glimmer treten als verknüpfende Zentren nunmehr jedoch die OH-Dipole. Das ergibt also für alle orientierten Alkalihalogenide Ion—Dipol-Verknüpfung, die auch in diesem Fall ganz erhebliche Toleranzen zuläßt (bis $\sim 25\%$). Negativ blieben alle Orientierungsversuche ROYER's auf Talk, Pyrophyllit und Kaolin. Die Ursache hierfür sucht er in dem völligen Fehlen ionogener (gemeint sind offenbar polarer!) Valenzkräfte in den 3 letzteren Gittern. Das trifft für Talk und Pyrophyllit zu, da ihre (001)-Ebenen ausschließlich und auf beiden Seiten nur von halbkovalent gebundenen O-Bausteinen besetzt sind und die wenigen vorhandenen OH-Dipole im Innern der Doppelschichten offenbar gänzlich abgeschirmt werden. Das gilt nach dem zur Zeit herrschenden Strukturvorschlag aber nicht für die Gitter der Kaolingruppe, die nach einer Seite ihrer (001)-Ebenen ausschließlich von freiliegenden OH-Dipolen besetzt sind und eigentlich auf dieser Seite entsprechend orientieren sollten, wie Hydrargillit¹⁵⁾!

Den umgekehrten Fall der Aufwachsung eines anorganischen Nebenvalenzgitters auf einem ionogenen Träger machte R. HOCART (106) bekannt in Gestalt der Orientierung von As_4O_6 (Arsenit) und Sb_4O_6 (Senarmontit) auf (001)-Glimmer. Orientierungsgesetz: (111)-Gast (kubische Mod.) // (001)-Glimmer (2 + 2 Stellungen). (111)- As_2O_3 besitzt ein trigonales Netz mit 13,54 Å Seitenlänge, (001)-Glimmer ein mit K-Ionen besetztes pseudotrigonales Netz mit 5,2 Å Seitenlänge. Es kann also polymere 2-dimensionale Gitteranalogie mit Ion-Induktionsverknüpfung vermutet werden.

¹⁵⁾ Freiliegende OH-Dipole besitzt auch das Antigoritgitter, während die meisten Phyllosilikate Al—Si-Austausch im Anionenteil aufweisen und demgemäß ionogene Valenzen besitzen. Es müßte hiernach möglich sein, sämtliche Phyllosilikate nach ihrem Orientierungsverhalten in 3 Gruppen zu trennen, in Silikate mit ionogenen Valenzen, Silikate mit Dipolen und polfreie Silikate.

(Da die Gastkristalle sublimativ auf einem kalten Träger abgesetzt wurden, kommt eine an sich denkbare kovalente Verknüpfung (Hauptvalenzverknüpfung) zwischen As und O des Trägers, also Sauerstoff-Simultanebene, nicht in Frage (vgl. dazu B, III, g)).

3. Anorganische Nebenvalenzgitter — Kovalente Gitter

Das einzige bisher bekanntgewordene Beispiel dürfte die von O. MÜGGE (20) beschriebene Orientierung von Arsenit As_4O_6 (kub.) auf gediegenen Arsen As (hex.) sein. Orientierung: $(111)_G // (0001)\text{-As}$; $(111)\text{-As}_4\text{O}_6$ bildet ein mit As-Atomen besetztes trigonales Netz mit der mittleren Seitenlänge 3,97 Å; gediegen As besitzt in (0001) ein trigonales Netz mit dem As—As-Abstand 3,77 Å (2). Die metrische Analogie der verwachsenden Netze ist also befriedigend ($\sim 5\%$ lineare Abweichung). Die Verwachsung wäre metrisch zwanglos als Simultanebene zu verstehen (2). Energetisch dürfte die verwachsene As-Ebene aber zur Gastschubstanz gehören, d. h. die ursprünglich kovalente Bindung der obersten As-Ebene ist unter dem reaktiven Einfluß des Sauerstoffs aufgelockert und in eine kovalente As—O-Bindung umgewandelt worden. Als verknüpfende Kräfte zwischen Träger und Gast kommen daher nur noch induktive Restvalenzen $\text{As} \dots \text{As}_4\text{O}_6$ in Frage.

4. Anorganische Nebenvalenzgitter — organische Partner

Orientierungen organischer Dipolsubstanzen auf dipolhaltigen anorganischen Nebenvalenzgittern sind nach allem bisherigen sicher zu erwarten. Folgende Beispiele machte I. WILLEMS bekannt (94a, b):

Urotropin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (kub.), α -Hydrochinon, p-Aminobenzoesäure, Pentachlorphenol lassen sich orientiert auf (010) -Gips abscheiden. (010) -Gips ist von den voluminösen H_2O -Dipolen besetzt (Spaltebene). Alle genannten Gastschubstanzen sind Dipolstoffe. Eine Dipol—Dipol-Verknüpfung ist also von vornherein wahrscheinlich. Ein sicherer Nachweis dafür, daß die Momentachse der einzelnen Gastmoleküle tatsächlich $\pm \perp$ auf die Trägerebene, also auf die H_2O -Dipole, weist, ist mangels ausreichender Aufklärung der Orientierungen nicht generell möglich, kann aber für Hydrochinon und Pentachlorphenol ziemlich wahrscheinlich gemacht werden. Schon SEIFERT (4a, S. 429) diskutiert für Hydrochinon auf Calcit eine Ion—Dipol-Verknüpfung $\text{OH} \dots (\text{CO}_3)^{-2}$, indem er wahrscheinlich macht, daß bei dieser Verwachsung die Ebenen der einzelnen Gastmoleküle $\pm \perp$ zur Trägerebene stehen (linearer Verwachsungstyp nach A. NEUHAUS (61a)). Es liegt aber kein Grund vor, für Hydrochinon auf Gips eine andere Lage der Nadelachse zur Trägerebene anzunehmen, als auf Glimmer, Calcit usw. gefunden, d. h. Nadelachse $//$ Trägerebene und damit Momentrichtung der OH-Dipole $\pm \perp$ Trägerebene, wie für Dipol—Dipol-Verknüpfung erforderlich. Analoges gilt für Pentachlorphenol (75c). I. WILLEMS nimmt hier, wie für Hydrochinon auf Glimmer und Baryt (94a), wiederum H-Brückenbindung an, und zwar zwischen OH des Hydrochinons und O-Atomen des halb-kovalent gebundenen Anionenkomplexes der Glimmer bzw. der in sich halbkovalent gebundenen Gruppe SO_4 des Baryts bzw. Gipses. Eine H-Brücke zwischen einem

OH-Dipol und einem H_2O -Dipol erscheint naheliegend. Eine H-Brücke in den 2 andern Fällen dürfte jedoch unwahrscheinlich sein, weil die halbkovalent gebundenen O-Atome des Si-O-Anionenkomplexes des Glimmers (analog des SO_4 -Komplexes) viel zu fest gebunden sind, um ohne hinreichende Aktivierung überhaupt reagieren zu können, wie Untersuchungen von A. NEUHAUS gezeigt haben (s. B, III, g). Für Urotropin gibt Verfasser folgende Orientierung an: $(110)_U // (101)$ -Gips. In diesen Gitterebenen korrespondieren nach I. WILLEMS nur $[110]_U = 9,93 \text{ \AA}$ und $[301]$ -Gips = $10,04 \text{ \AA}$. Das ergibt 1-dimensionale (azimutale) Gitterverwandtschaft. (Nach dem beigegebenen Photo scheinen jedoch $[101]$ -Gips = $5,65 \text{ \AA}$ [Faserbruchachse] und $[111]_U = 6,1 \text{ \AA}$ zu korrespondieren; sie haben zudem kürzere Perioden.) Gemäß dem koordinativ ungesättigten Charakter vor allem der N-Atome besitzt Urotropin (60c), besondere Neigung zu MV-Bildung, auch mit anorganischen Sulfaten. So bildet es (94a S. 151) „Molekülverbindungen der allgemeinen Formel: $\text{MeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Urotropin}$ “ (s. BEILSTEIN) „die also ebenso wie Gips Wasser enthalten“. Hieraus folgert I. WILLEMS, daß die Zuordnung der Partnermoleküle in solchen MV und die Zuordnung der Partnermoleküle in der Kontaktebene einer Kristallverwachsung gleichen Prinzipien gehorchen, daß die MV also Modelle für die Kontaktebenen orientierter Verwachsungen sind (vgl. BIIIb, c). Hieraus dürfte zunächst jedoch nur folgen, daß Wechselkräfte vorhanden sind und daß irgendwelche partiell-isomorphen Gitterbeziehungen zwischen z. B. Gips und Urotropin bestehen müssen.

Als Orientierungsbeispiel auf ion- und dipolfreiem Träger gibt I. WILLEMS Bernsteinsäure auf (001)-Talk an, leider wiederum ohne jegliche Beschreibung und damit Auswertungsmöglichkeit. In diesem Falle fehlen auf Seiten des Trägers polare Zentren (vgl. S. 209). Es käme also vielleicht eine H-Brücke in Frage, doch gilt bei den Versuchsbedingungen des Verfassers (kalte Lösung) auch hier der weiter oben gemachte Aktivierungseinwand. Da dieser Befund überdies gänzlich vereinzelt dasteht und frühere diesbezügliche Versuche (1, 70 u. a.) völlig negativ verlaufen sind, erscheint eine Auswertung des Befundes noch nicht ratsam.

Als weiteres Beispiel machte L. ROYER (143f) eine Orientierung von Anthrachinon auf (001)-Bruzit bekannt.

f) Orientierte Reaktionshäute (Anlaufhäute)

Als Reaktionshäute bzw. Anlaufhäute wollen wir mit JOST (107) alle Hautbildungen auf festen Oberflächen verstehen, die durch Reaktionen Festoberfläche—disperse Phase entstanden sind, insbesondere Oxydhäute, Halogenidhäute und Sulfidhäute.

1. Orientierte Oxydhäute

Das älteste Beispiel einer orientierten Oxydhaut ist die schon frühzeitig beobachtete und beschriebene (20, 2, 4) natürliche wie künstliche Bildung von Cuprit (Kupferoxydul) auf metallischem Kupfer. Weitere orientierte Oxydhäute bilden vor allem Al und Zn, ferner Fe, Mg, Ag und Pd.

a. Die Verwachsung Cu—Cu₂O ist für das Verständnis des Gleichrichtereffekts der Kupferoxydulgleichrichter von grundsätzlichem Interesse. Sie ist demgemäß gerade in neuerer Zeit immer wieder bearbeitet worden (89, 108 bis 114). Im vorstehenden folgen wir den Versuchen von E. MENZEL (113), der die künstliche Bildung von Oxydhäuten auf Kupfer-Einkristallkugeln im Hochvakuum unter definiertesten Bedingungen verfolgte, und auf diesem Wege die vollständigsten Orientierungsbefunde erhielt. Seine Befunde stehen im wesentlichen in Einklang mit allen früheren Arbeiten. Als besonderes Ergebnis der benutzten Kugelwachstums-Methode, die naturgemäß mit einem Schlage das Aufwachsungsverhalten aller Netzebenen des Trägers liefert, fand er (113)-Cu als neuen und zwar bevorzugtesten Aufwachsungspol. Zur Versuchsmethodik: Eine mechanisch aus einem Einkristall hergestellte, polierte Cu-Kugel von 1—2 cm Ø wurde mit verschiedenen Ätzmitteln vorbehandelt (Ätzmodellierung), im Hochvakuum bei 450° durch Zufuhr von etwas Sauerstoff angekeimt und bei 950° endgültig oxydiert. Bei geeigneter Versuchsführung (Vermeidung der Bildung von CuO, das stets unorientiert ist) bildeten sich an den Polen der Trägerflächen (100), (111), (113) und (110) orientierte Cu₂O-Bereiche, deren Morphologie im einzelnen naturgemäß sehr mit der Art der Vorätzung wechselte. Es wurden 2 Orientierungen festgestellt:

Parallele Aufwachsung von Cu₂O nur im Bereich der (110)-Pole des Cu.

Antiparallele Aufwachsung von Cu₂O im Bereich der Cu-Pole (111), (100) und vor allem (113).

Bei beiden Aufwachungsarten liegen die beiderseitigen dichtesten Strukturketten — [110] — parallel, ihre Perioden differieren aber um 18 %: Hauptimpflinien im Sinne von A. NEUHAUS können sie also kaum sein. Unterschiedlich ist bei beiden Aufwachungsarten aber die seitliche Aneinanderreihung der [110]-Ketten zur Netzebene. Diese Aneinanderreihung ist bei paralleler Aufwachsung für Träger und Gast gleichsinnig, bei antiparalleler Aufwachsung hingegen richtungsvertauscht. Dadurch ergeben sich in letzterem Falle überraschende und vorzügliche Gitteranalogien in der Periode \perp zur Kettenrichtung und zwar:

Seitliche Abstände der [110]-Ketten in Cu-(001) = 2,55 Å

Seitliche Abstände der [110]-Ketten in Cu₂O (111) = 2,60 Å (2 % Toler.)

Seitliche Abstände der [110]-Ketten in Cu-(113) = 4,21 Å

Seitliche Abstände der [110]-Ketten in Cu₂O (110) = 4,25 Å (0,9 % Tol.)

Die ganz vorzügliche Periodenübereinstimmung der letzteren Verwachsung dürfte die Bevorzugung von (113)-Cu als Verwachsungspol gut erklären, eine Bevorzugung, die sich nicht nur in der Bewachungshäufigkeit des (113)-Poles ausdrückt, sondern auch darin, daß (113) bei Verschlechterung der Aufwachungsbedingungen die Orientierung am längsten zeigt.

Da der Cu—Cu₂O-Gleichrichtereffekt irgendwie mit der Kontaktebene der verwachsenden Partnergitter und dem Bindungssprung an dieser Stelle zusammenhängen muß, interessiert auch die Bausteinbesetzung der

verwachsenden Netzebenen. Für Verwachsungen mit (100)- und (111)- Cu_2O würden sich beiderseits reine Cu-Ebenen gegenüberstehen, so daß eine Verwachsung durch eine Cu-Simultanebene (2) gegeben wäre. Die Elektronenzustände ihrer Bausteine wären nach der einen Seite also metallischer Natur, nach der andern von polar-kovalentem Übergangscharakter. Für die Verwachsungen Cu (113) mit Cu_2O (110) und Cu (110) mit Cu_2O (110) sind jedoch auch O-Bausteine am Aufbau der Kontaktschicht beteiligt. Eine Verwachsung über Simultanebenen kommt hier also nicht in Frage.

Eine gewisse Ergänzung erfahren die vorstehenden Ergebnisse durch Versuche von THIESSEN und SCHÜTZE (110) sowie von K. LEU (114) über die Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Cu-Netzebenen. Beide fanden, daß die Anlaufgeschwindigkeit mit der Flächenart wechselt, daß (001)-Cu deutlich geringere Bewachungsgeschwindigkeit besitzt als (110) und (111), die ihrerseits etwa gleichschnell bewachsen. Die wichtigste Bewachungsfläche (113), wird noch nicht berücksichtigt.

Nach K. H. MOORE (108) bedecken sich Kupferoberflächen auch bei der elektrolytischen Ätzung stets mit intermediären orientierten Cu_2O -Schichten mit (110)- Cu_2O // Walzebene und Cu-[100] // Cu_2O -[100].

β . Auch die für den Korrosionsschutz so wichtigen Oxydhäute auf metallischen Al-Oberflächen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (115). Von diesen interessieren hier jedoch nur die Fälle mit Orientierungserscheinungen zwischen Al und der Oxydhaut. Diesbezügliche Untersuchungen liegen vor für natürliche Oxydhäute (an freier Luft bei Zimmertemperatur gebildet), thermische Oxydhäute (in Gegenwart von wenig Sauerstoff im Hochvakuum unter Al-Erwärmung erzeugt) und elektrolytische Oxydhäute (durch anodische Oxydation von Al erzeugt). Eine reine Al-Oberfläche bildet an freier Luft natürliche Oxydhäute bis 45 Å Dicke; dann bleibt der Oxydationsprozeß stehen und setzt erst oberhalb $\sim 450^\circ\text{C}$ Trägertemperatur wieder ein (116, 117). Die Oxydhaut erwies sich nach Temperung bei 450°C als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (117). Löst man die natürliche Oxydhaut jedoch von der Metallunterlage ab, so erscheinen die ersten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Reflexe erst bei $\sim 680^\circ\text{C}$ (116). Die Herabsetzung der Keimbildungsarbeit (B, I, b) von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch die Trägerunterlage ist also ganz enorm. Orientierte Abscheidung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde nur auf (110)- und (111)-Al festgestellt; Oxydhäute auf (100)-Al waren nicht orientiert (MAHL 118). Interessant ist die thermische Abhängigkeit von Dicke und Orientierung dieser Häute. G. HASS (117) stellte Neubildung von orientiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf (111)-Al schon bei $\sim 400^\circ\text{C}$ fest, also erheblich unterhalb der Bildungstemperatur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf nicht-einkristalliner Trägerebene ($< 450^\circ\text{C}$). Die Keimbildungserleichterung ist auf (111)-Al, der dichtest gepackten Trägerebene, also offenbar ein Maximum, während der Wert von $< 450^\circ\text{C}$ nur einen Mittelwert darstellt. H. MAHL und G. HASS fanden für thermische Oxydhäute, die bei 550°C erzeugt worden waren, Dickenwerte von ~ 200 Å und einen Aufbau aus planaren Einkristallbereichen von 100 bis 3000 Å Größe.

Orientierte dünne Häute von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. ZnO (hex) (couches épaisses). erhielt auch M. K. HUBER (119) bei der anodischen Oxydation von Al bzw.

Zn. Die erhaltenen Oxydhäute sind quasi-einkristallin und doppelbrechend. Die optische Orientierung „dépend de l'orientation des grains dans le métal de base“ (Al bzw. Zn). Und „Sur les faces du cube et de l'octaèdre la pellicule est de signe optique positif uniaxe, et l'axe optique est perpendiculaire à la surface de la pellicule“. Die festgestellte Doppelbrechung ist ausschließlich bedingt durch die eigenartige Kanal-Faser-Textur der Schichten, ist also Strukturdoppelbrechung im Sinne von O. WIENER, wie im einzelnen von HUBER nachgewiesen wird. Ein weiteres Eingehen auf diese interessante Arbeit, insbesondere auf den Mechanismus des Stromtransports durch die Oxydhaut hindurch und damit auf das elektrolytische Wachstum, ist hier nicht möglich.

Bei HUBER's Versuchen scheinen alle Trägerflächen zu orientieren, wie die Art der Indikatrix der einzelnen Häute zeigt. So wurde für die Häute auf (111)- und (100)-Al optische Einachsigkeit mit pos. Charakter der Doppelbrechung festgestellt. Flächen allgemeinerer Lagen trugen optisch zweiaxige Häute mit zum Träger definierter Lage der Achsenebene.

Nach allem gilt wohl die Zuordnung: (111)-Al// (111)- γ - Al_2O_3 ; [110]-Al// [110]- γ - Al_2O_3 , d. i. achsenparallele Verwachsung. Eine solche Verwachsung wäre metrisch gut verständlich. Al-(111) hat ein trigonales Netz mit 2,83 Å Seitenlänge, (111)- γ - Al_2O_3 ebenfalls ein trigonales Netz mit 5,53 Å, d. i. $2 \times 2,77$ Å Seitenlänge. Das ergäbe dimere 2-dimensionale Gitteranalogie mit $\sim 2\%$ Toleranzbeanspruchung! Ähnlich gute Gitteranalogien ergäben sich bei achsenparalleler Verwachsung auch für alle übrigen Netzebenenpaare, wobei die Verwachsung, wie für Cu— Cu_2O , teils über Al-Simultanebenen, teils über Al—O-Ebenen erfolgen würde. Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß die wahren Verwachsungsverhältnisse wohl komplizierter sind. Bei den elektrolytischen, wie bei den thermischen Häuten scheint es, daß das nachgewiesene γ - Al_2O_3 nicht unmittelbar orientiert gewachsen ist, sondern daß intermediäre, kurzlebige Zwischenphasen mitwirkten, die ihre Orientierung dann weiter „vererbt“ (8) haben. Über die Natur dieser Zwischenphasen ist nichts Näheres bekannt. Man wird sie aber wohl im Sinne von MAHL und STRANSKI (120) zu suchen haben. Unklar ist auch der Bindungszustand der Atome in der Kontaktebene. Al hat metallische Bindung; γ - Al_2O_3 hat polar-kovalente Übergangsbindung, vermutlich mit metallischen Anteilen. Im Gegensatz zur Verwachsung Cu— Cu_2O ist hier der Bausteinverband in der Oxydhaut ungleich stärker als im Trägermetall, so daß eine Al-Simultanebene in diesem Falle vollständig zur Oxydhaut gehören würde, d. h. von einer Simultanebene könnte energetisch auch da keine Rede sein, wo sie metrisch möglich ist. Vielleicht wird die Verknüpfung durch Kräfte besorgt, die mit der koordinativ ungesättigten Natur und gewissen metallischen Bindungsanteilen des γ - Al_2O_3 -Gitters zusammenhängen.

γ . Wie bereits gesagt, bedeckt sich auch metallisches Zn an der Luft, bzw. durch anodische Oxydation, mit einer schützenden Oxydhaut, die unter gesteuerten Darstellungsbedingungen zur Unterlage orientiert ist, wie Untersuchungen von FINCH und QUARREL (81a, c), MEHL u. Mitarb. (89) RAETHER (163) und HUBER (119) zeigen. FINCH und QUARREL fanden hierbei ähnliche

Zwangszustände für die trägernahen Gastschichten (basal plane pseudomorphism¹⁶), wie bei Al auf Pt gefunden (vgl. S. 170):

a_0 -Zn (hex.)	= 2,686 Å	(Träger)
a_0 -ZnO (hex.)	= 3,22 Å; $c/a = 1,61$	(Gast im freien Zustand)
a_0' -ZnO (hex.)	= 2,686; $c/a = 2,56$	(Gast aufgewachsen)

Verwachsungsebene ist beiderseits (0001); die Verwachsung ist achsenparallel.

Die Anpassungsdeformation des Gastes im aufgewachsenen Zustand ist also ganz enorm. Wiederum geht die Anpassung ausschließlich zu Lasten des Gastgitters, obwohl dieses im freien Zustand härter, also in sich fester gebunden ist als der Träger! Die notwendige Instabilität eines solchen Verbandes zeigt sich beim Erhitzen. Die orientierte Schicht zerfällt in eine nicht orientierte polykristalline Masse. Hinsichtlich des Bindungszustandes der Bausteine in der Kontaktschicht gilt analoges, wie für Al—Al₂O₃; metrisch liegt eine Zn-Simultanebene vor, energetisch dürfte Zn zum Oxyd gehören.

δ. Orientierte Oxydhäute aus FeO (WÜSTIT) und Fe₃O₄ auf Eisen beschrieben MEHL u. Mitarb. (89) und H. R. NELSON (121). MEHL u. Mitarb. fanden für FeO folgende Orientierung: für FeO auf α-Fe: (001)-FeO // (001)-Fe; [110]-FeO // [100]-Fe mit „basal plane deformation“ von FeO gemäß den Meßwerten:

a_0 -Fe	= 2,86 Å	(Träger)
$\frac{1}{2} \times [110]$ -FeO (NaCl-Typ)	= 3,03 Å	(Gast im freien Zustand)
$\frac{1}{2} \times [110]$ -FeO (NaCl-Typ)	= 2,99 Å	(Gast aufgewachsen)

Die angegebenen Gitterdaten wurden auf röntgenographischem Wege erhalten und geben somit nur einen Mittelwert an über eine recht dicke Schicht von Gastnetzebenen. Wenn dennoch ein Kontraktionseffekt deutlich wird, muß die Kontraktion der trägernahen Netzebenen erheblich größer sein. Sie steht damit im Einklang mit den Befunden von FINCH und QUARREL (81a, c) für ZnO und MgO.

Die Korrespondenzbeziehungen der vorstehenden Verwachsung sind sehr einfach: das rz-Gitter des α-Fe verwächst mit dem fz-Gitter des FeO unter Netzdrehung des ersteren um 45°; das ergibt beiderseits Fe-Netze mit 6% linearer Periodenabweichung! Die Verwachsung entspricht also dem Orientierungstyp NaCl/NH₄Br von ROYER (s. Fig. 3). Für Fe₃O₄ auf α-Fe geben MEHL u. Mitarb. (89) parallele Orientierung zu FeO an, während H. R. NELSON nur Orientierung nach der Oberflächenrichtung findet (121). Strukturell läßt sich auch für diese Verwachsung „azimutale“ Orientierung gut verstehen: [a] von Fe₃O₄, desgl. von γ-Fe₂O₃ = 8,41 Å bzw. 8,40 Å; $2a\sqrt{2}$ von α-Fe = 8,06 Å (lineare Abweichung ~ 4%). Es lassen sich naturgemäß mehrere Netzebenen finden, für die beiderseits nur Fe-Besetzung vorliegt. Damit bestehen also ähnliche Strukturbeziehungen, wie für γ-Al₂O₃ und Al aufgezeigt wurden.

Nach MEHL u. Mitarb. verwachsen auch FeO und Fe₃O₄ orientiert miteinander; Orientierung: achsenparallel, also z. B. (001)-FeO // (001)-Fe₃O₄;

¹⁶) Besser „deformation“.

[100]-FeO // [100]-Fe₃O₄. Das ergibt gute dimere, 2-dimensionale Gitteranalogie (lineare Abweichung = 3%).

Bei Reduktion von Fe₃O₄ entsteht, ebenfalls gemäß (89), zu diesem parallel orientiertes FeO. Das legt den Gedanken nahe, daß Fe₃O₄ überhaupt erst über eine vermittelnde FeO-Schicht, die nachträglich noch in Fe₂O₃ umgewandelt sein könnte, mit α -Fe verwächst. So wurde bei der orientierten Bildung von Fe₂O₃ auf MgO eine intermediäre Spinellzwischen-schicht von THJRSK und WHITMORE (122) nachgewiesen. Derartige intermediäre Schichten wären dann konkrete Mechanismen für „vererbte“ Orientierungen im Sinne von P. RAMDOHR (8). In diese Redox-Kette α -Fe—FeO—Fe₃O₄ wäre möglicherweise auch noch γ -Fe₂O₃ einzubeziehen, das sich z. B. nach DANKOV und SHISHAKOV (123) bei der Passivierung von Eisen als Oxydhaut bildet. Über Orientierung wird in dieser Arbeit allerdings nichts gesagt.

ε. FINCH und QUARREL (81a, c) beobachteten orientierte Abscheidung von MgO auf Mg (hex.): (0001)-Mg // (111)-MgO; $[a]_{\text{hex.}}\text{-Mg} // [1\bar{1}0]\text{-MgO}$ ($\sim 7\%$ lineare Abweichung), wobei wiederum die für Al auf Pt, FeO auf Fe und ZnO auf Zn festgestellte starke „basal plane deformation“ nachgewiesen wurde.

FORDHAM und KALSA (111) wiesen Orientierung von PdO auf Pd nach (PdO erzeugt durch Oxydation einer Pd-Einkristallfolie bei 600°): [210]-PdO // [110]-Pd; bei teilweiser Oxydation gilt: (100)- und (001)-PdO // (110)- und (001)-Pd. Das Oxyd ist tetr. mit $[a] = 3,05$; $[c] = 5,28 \text{ \AA}$. TIAPKINA und DANKOV machten gemäß VAN DER MERWE (124) Orientierung von Ag₂O auf Ag bekannt. Die bei letzterem angegebene Orientierung ist aber unwahrscheinlich. Man sollte analoge Orientierung wie für Cu₂O auf Cu erwarten, zumal die lineare Abweichung der beiderseitigen [110]-Ketten hier nur $\sim 15\%$ beträgt, statt bei Cu—Cu₂O $\sim 18\%$ (Verwachsungsgesetz also gemäß E. MENZEL).

Zu den Anlaufreaktionen im Sinne unserer Definition (S. 211) ist auch der oxydische Reaktionsfilm auf ZnS (kub.) zu zählen, den AMINOFF und BROOME (125) durch Erhitzen an freier Luft erhielten. Elektronenbeugungsaufnahmen ergaben Orientierung der hexagonalen Oxydphase auf (111)- und (110)-ZnS. Wiederum wurde deutliche „basal plane deformation“ nachgewiesen:

$[a]_{\text{hex.}}$ des aufgewachsenen Oxyds ergab: $3,30 \text{ \AA}$; $[c]_{\text{hex.}} = 5,27 \text{ \AA}$; $c/a = 1,60$.

Für ZnO im freien Zustand gilt: $[a]_{\text{hex.}} = 3,24 \text{ \AA}$; $[c]_{\text{hex.}} = 5,19 \text{ \AA}$; $c/a = 1,60$.

Es scheint also ein leicht aufgelockertes ZnO (hex.) als Gast vorzuliegen (einige verbotene Linien werden als wiederholte Reflexe angesehen). Orientierung Gast/Wirt: $[c]\text{-ZnO} \perp (111)\text{-ZnS}$; $[a]\text{-ZnO} // [110]\text{-ZnS}$. Beide verwachsenen Netzebenen haben trig. Muster und gleichförmige Bausteinbesetzung. Die Übereinstimmung der Perioden ist allerdings weniger gut: $[a]\text{-ZnO} = 3,30 \text{ \AA}$ soll entsprechen $[110]\text{-ZnS} = 3,78 \text{ \AA}$ ($\sim 13\%$ lineare Abweichung bezogen auf den Träger). Einige gittergeometrische Unstimmigkeiten diskutiert und klärt H. SEIFERT (58f). Das System wurde ferner bearbeitet von UYEDA und Mitarb. (130a—d).

2. Orientierte Halogenidhäute

Es sind nur wirkliche Reaktionshäute gemeint, also Häute, die durch Reaktion der Festoberfläche des Trägers mit molekular-dispersen Phasen entstanden sind, nicht Halogenidaufdampfschichten schlechthin. Derartige Reaktionshäute sind, etwa gleichzeitig, an mehreren Orten hergestellt und untersucht worden. H. WILMAN (82b) behandelte Silber-Einkristallhäute (durch Hochvakuumsublimation auf Steinsalzspaltflächen nach LASSEN und BRÜCK hergestellt) mit Cl-, Br- und J-Dampf, desgl. Cu-Einkristallhäute mit Cl-Dampf und erhielt orientierte Reaktionsschichten von AgCl, AgBr und AgJ auf Ag, desgl. von CuCl auf Cu. M. USMANSKI (126) erhielt auch Orientierung von CuBr und CuJ auf Cu. G. M. SCHWAB (127) behandelte ebenfalls Ag-Einkristalle (abweichend von H. WILMAN nach dem Verfahren von BRIDGMAN hergestellt) mit Halogendämpfen und stellte Orientierung von AgBr und AgCl auf Ag fest (Röntgennachweis). Er gibt 2 Verwachsungsgesetze an:

α) (001)-Ag // (001)-AgBr; [100]-Ag (4,08 Å) // [110]-AgBr (4,07 Å); [010]-Ag (4,08 Å) // [110]-AgBr (4,07 Å). Das ist also derselbe Verwachsungstyp, wie von ROYER (1) bereits für NH_4Br (rz.) / NaCl (fz.) gefunden wurde (s. Fig. 3).

β) (110)-Ag // (110)-AgBr; [110]-AgBr // [100]-Ag; [100]-AgBr // [110]-Ag.

Entsprechende Orientierungen gelten für AgCl auf Ag und für CuCl auf Cu. Verschiedene andere Anlaufhäute z. B. Halogenide auf Cu, Sulfid, Selenid auf Pb erwiesen sich als nicht orientiert. Da SCHWAB auch für Oxydhäute auf Cu keine Orientierung fand, so muß man wohl schließen, daß seine Versuchsmethodik nicht recht geeignet war.

3. Orientierte Sulfidhäute

Interessante Oberflächen-Reaktionsbefunde erhielten MIYAKI u. KUBO (128), als sie Ag, Cu, Ni und Fe auf frische PbS-Spaltflächen im Hochvakuum einer Elektronenröhre aufdampften. Dicke der Gastschicht 20—200 Å. Fortlaufende Beobachtung des Reaktionsgeschehens am Fluoreszenzschirm. Es ließen sich 3 verschiedene Zustände des Reaktionsgeschehens auf der Trägeroberfläche unterscheiden: Ein Initialstadium (Zustand innerhalb der ersten Sekunden), der Zustand nach dem Initialstadium und der Zustand bei Trägererwärmung auf 200—300°C. Hier interessiert insbesondere das Reaktionsgeschehen auf der erwärmten Trägerfläche, da die Reaktionsprodukte dann fast sämtlich orientiert waren. So ergab sich bei Aufdampfung von Cu nach kurzer Zeit die Anwesenheit von Cu, Pb und Cu_2O . In andern Fällen wurden Cu_2S , NiS_2 , 2 Arten von FeS, NiO, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und FeO erhalten. Von besonderem Interesse ist der Befund bei Aufdampfung von Ag. Es ließ sich in diesem Falle nämlich kein Ag auf der Oberfläche nachweisen, sondern dieses diffundierte augenblicklich in den Träger PbS hinein (vgl. hierzu einen Hinweis von A. NEUHAUS über die Ag-Führung von ZnS und PbS (129)).

Reaktionen der vorstehenden Art dürften z. T. auch bei UYEDA's (130d) Aufdampfungen von Ag auf erwärmten ($\sim 100^\circ\text{C}$) Sulfidgittern (darunter ZnS und PbS) mitsprechen, doch sollen sie im einzelnen erst an anderer Stelle besprochen werden (s. D III a).

Nach M. USMANSKI (126) soll auch Cu_2S auf Cu orientieren.

g) Orientierung, Trägerhärte und Trägeranregung

1. Trägerhärte und Orientierung

Die bisherigen Darlegungen haben gezeigt, daß nunmehr Verwachungsbeispiele nahezu aller Stoffgruppen und Bindungsarten, unter sich und in Kombination miteinander, bekannt sind, wenngleich noch sehr unterschiedlich an Zahl und Bearbeitungsgüte. Damit könnte der Eindruck erweckt werden, daß die wesentlichen Bedingungen für das Zustandekommen von Orientierungen erkannt seien und daß es grundsätzlich möglich sein müßte, für jede Kristallart eine orientierungsbefähigte andere zu finden. Wie ein Blick in das Schrifttum zeigt, ist das jedoch keineswegs der Fall. Noch immer ist keinerlei Orientierung auf Diamant gelungen und keine befriedigende Erklärung für das Ausbleiben seiner Verwachsung mit KJ trotz bester metrischer Analogien, z. B. nach (111), gefunden, denn die These von ROYER-FRIEDEL (59b), daß Orientierung nur zwischen Partnern möglich sei, die sich in Lösung oder Schmelze polar verhalten, ist offensichtlich nicht aufrechtzuerhalten. Die Zahl der bisher benutzten Trägerkristalle ist überdies sehr klein. Große Gruppen von Kristallarten, unter ihnen die meisten Oxyde, Silikate und Chalkogenide aus dem Mineralreich, fehlen, obwohl gerade sie am leichtesten zugänglich sind und große Kristalle mit guten Spaltebenen für definierte Versuche darbieten. Tatsächlich waren die Erfahrungen mit ihnen allgemein entmutigend, wie teils im Schrifttum verzeichnet ist (1, 59, 70, 87b), im allgemeinen aber wohl verschwiegen wurde. Als allgemeine und wesentliche Ursache für das negative Orientierungsverhalten vieler der genannten Kristallarten wurde neuerdings von A. NEUHAUS ihre Härte erkannt (87b). Bei harten Kristallarten sind die Valenzelektronen der Oberflächenatome nach innen gezogen, die Atome also depolarisiert (14) und damit reaktionsträge. Da diese Depolarisierung eine unmittelbare Folge der durch den Spaltprozeß bzw. den sonstigen Oberflächenbildungsprozeß freigewordenen Gitterkräfte ist, kann sie in erster Näherung mit letzteren proportional gesetzt werden. Das ergibt starke Depolarisierung und Reaktionsträgheit für harte Kristallarten, geringe für weiche. Um auch harte Kristalle reaktionsfähig zu machen, bedarf es daher einer Aktivierung ihrer Oberfläche, d. h. einer Erhöhung der Schwingungsamplituden der jeweils als Akzeptoren wirksamen Oberflächenbausteine. Das ergibt wiederum starke Aktivierung, etwa Erwärmung, für harte Träger, geringe für weiche. Tatsächlich erweisen sich die bisher benutzten Träger sämtlich als weich (bis \sim Härte 4 nach MOHS), wobei die Härte lediglich als rohes empirisches Maß für die Gitterfestigkeit anzusehen und sinngemäß \perp zur Trägerebene zu verstehen ist. Glimmer und viele andere Phyllosilikate sind in diesem Sinne also als „weich“ zu betrachten. Die folgende Fig. 24 möge die deutliche Abhängigkeit der Orientierungsneigung von der Trägerhärte zeigen.

Alle Träger bis $H \sim 3$ orientieren Ionengitter und organische Dipolsubstanzen im allgemeinen ausgezeichnet, unabhängig davon, ob sie reine Ionenbindung oder ionogen-kovalente Übergangsbindung im Gitter aufweisen. Oberhalb $H = 3$ pflegen Orientierungsschwierigkeiten und Unstimmigkeiten der Angaben einzusetzen, wiederum unabhängig von der Bin-

Härte nach Mohs	Ionengitter	Kovalente Gitter
1,5	KJ	S
	KBr	
2,0	KCl Na NO ₃ Muskowit	Sb ₂ S ₃
2,5	NaCl	
		PbS
3,0	LiF CaCO ₃	
3,5		MnS ZnS
	Dolomit Margarit	
4,0	CaF ₂ MnCO ₃	
	MgCO ₃	
4,5	FeCO ₃	
	Wollastonit	
5,0		
5,5	Tremolit	
	MgO	
6,0	Orthoklas	

Fig. 24. Trägerhärte und Orientierung.

dungsart des Trägers. Oberhalb $H = 4$ werden die Orientierungsbeispiele ganz vereinzelt (1, 14, 25, 39, 75a, 93). Wollastonit, Tremolit, Orthoklas, sowie $MnCO_3$, $FeCO_3$ orientierten erst nach Trägeraktivierung (87b, 39). Ohne Aktivierung, ohne Erwärmung des Trägers auf die, im allgemeinen durch mühsame Versuche für jeden Träger besonders festzustellende, Orientierungstemperatur blieben die Versuche negativ. Um eine Orientierung von NaCl auf (001)-Orthoklas zu ermöglichen, wurde z. B. eine Aktivierungstemperatur des Trägers (TT) von 500°C benötigt (Verdampfung von NaCl in einer Hochvakuumapparatur bei 650° und Kondensation des Dampfes auf einer auf 500°C aufgeheizten Trägerplatte. Dauer des einzelnen Versuches 3 bis 6 Stunden, während welcher Zeit TT und Verdampfungstemperatur durch automatische Regler auf $\pm 5^\circ C$ konstant gehalten wurden. Schichtdicke je nach Versuchsdauer 20—50 μ). Die so erhaltene Orientierung ist vorzüglich und strukturell gut fundiert, wie Abb. 9 und Fig. 25 zeigen. Orientierung: (100)-NaCl // (001)-Orthoklas; die Kanten der NaCl-Würfelchen liegen um 45° verdreht zur [a]- und [b]-Achse des Orthoklas also [a]-Or (8,4 Å) // [110]-

NaCl (Doppelperiode = 8,0 Å); $[010]$ -Or (12,9 Å) // $[1\bar{1}0]$ -NaCl (Dreifachperiode = 12 Å). Toleranzbeanspruchung 5—8%; Verwachsung erfolgt über die K-Ionen des Orthoklas, also Ion—Ion-Verknüpfung. Der Bindetypus ist in diesem Falle eindeutig, da, wie weiter unten gezeigt wird, die

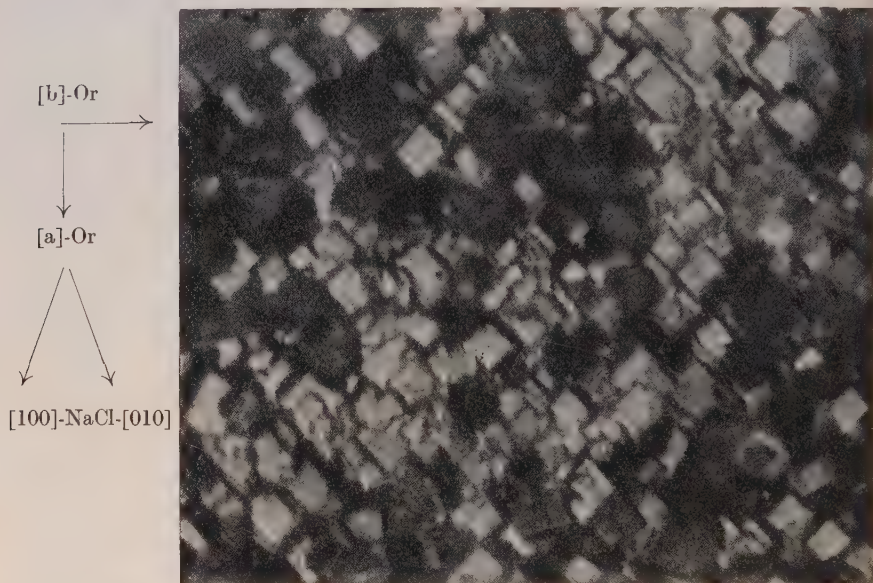


Abb. 9. NaCl auf (001)-Orthoklas. (001)-NaCl // (001)-Träger; $[110]$ -NaCl // $[a]$ -Träger. (NEUHAUS/NOLL 1949.)

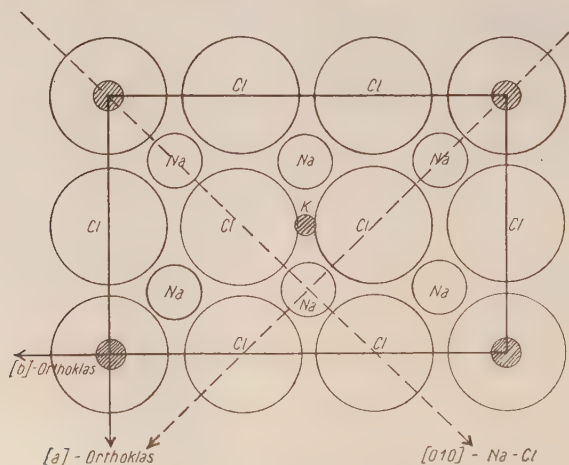


Fig. 25. Orientierte Aufwachsung von NaCl auf (001)-Orthoklas (dazu Abb. 9). Schattierte Kreise: Lage der K^+ des Orthoklases. Große Kreise: Cl^- des NaCl (maßstäblich). Mittlere Kreise: Na^+ des NaCl (maßstäblich). Beide Gitter passen also mit geringer Aufweitung (7 % linear) aufeinander.

nicht polar gebundenen Gitterbausteine bei 500°C noch nicht in Reaktion treten.

Die Erweiterung des Kreises der Gastsubstanzen auf KCl, KBr und NaBr ergab für jeden dieser Verwachsungspartner eine eigene, mit der Gitterenergie abfallende Aktivierungstemperatur, d. h. Temperatur der beginnenden Orientierung (s. Tab. 17). Diese Aktivierungsbefunde, insbesondere die recht hohen Aktivierungstemperaturen zeigen eindeutig, daß solche Verwachsungen nicht auf bloßer physikalischer Adsorption (LONDON-VAN DER WAALS-Kräfte) beruhen, sondern auf 2-dimensionalen Reaktion zwischen Träger und Gast! Mit diesen Feststellungen rückt das Problem der Kristallorientierung in nahe Parallele zu den echten Trockenreaktionen und ihren Aktivierungstemperaturen. Für die mit den 2-dimensionalen Reaktionstemperaturen gut vergleichbaren Temperaturen beginnenden Klebens eines gerührten, trockenen, stofflich homogenen Pulvers fanden TAMMANN und Mitarb. nun, daß die Quotienten T_R/T_S (T_R = T merkbarer Platzwechsels in K°; T_S = Schmelztemperatur in K°) für metallische bzw. ionogene bzw. kovalente Substanzen die Werte 0,35 bzw. 0,57 bzw. 0,9 annehmen, also innerhalb jeder Bindungsgruppe einigermaßen konstant, von Bindungsgruppe zu Bindungsgruppe aber sehr verschieden sind. Überträgt man diese Quotienten auf die Temperaturen beginnender Kristallorientierung und rechnet die so erhaltenen TAMMANN-Temperaturen gemäß obigem Versuchsergebnis für NaCl auf Orthoklas auf 500°C um (2-dimensionale Reaktion), so errechnen sich die folgenden Trägertemperaturen beginnender Orientierung gegen NaCl: Orthoklas = 500°C; NaCl = 250°C (dies ist also die T beginnender 2-dimensionaler Eigenkeimbildung); Disthen (ionogen) = 800°C; Disthen (kovalent) = 1170°C; Korund (ionogen) = 915°C; Korund (kovalent) = 1350°C; Diamant (ionogen) = 1400°C, Diamant (kovalent) = 2250°C! Auch die harten bis mittelharten Chalkogenide würden hiernach, schon wegen ihrer überwiegend kovalenten Bindung, erhebliche Aktivierungen verlangen. Damit lassen sich also die bisherigen negativen Orientierungsbefunde auf Diamant, den harten Oxyden und Silikaten und den mittelharten bis harten Chalkogeniden roh qualitativ gut verstehen, ohne daß eine Verbotsregel zwischen den Bindungsarten im Sinne von ROYER-FRIEDEL nötig wäre.

Die vorstehend errechneten Aktivierungstemperaturen gelten zunächst nur für Dampfabscheidung und vermutlich auch Schmelzabsatz, nicht aber für Lösungen. Bei ihnen sind jeweils die Solvatmoleküle zu berücksichtigen, deren Stöße auf die Bausteine der Träeroberfläche die Wirkungen der thermischen Auflockerung bis zu einem gewissen Grade ersetzen können. Ausreichende Aktivierung durch Lösungsmittelstöße ist insbesondere immer dann anzunehmen, wenn der Träger in der Gastlösung löslich ist oder sie zum wenigsten benetzt. Auf Grund der relativ leichten Löslichkeit von MgO in wäßrigen Lösungen wird z. B. die orientierte Abscheidbarkeit von LiF auf MgO, trotz dessen recht hoher Härte (5,5—6), gut verständlich. Die Härte ist also (87b) nur ein bequemes aber recht rohes Maß für die noch wenig bekannten Bindungsfestigkeiten. Selbstverständlich kann die Aktivierung auch auf ganz andere Weise erfolgen, z. B. durch kurze elektromagnetische Wellen, Ultraschall usw.

2. Trägeranregung und Orientierung

Reaktionssteigerung durch Temperaturerhöhung ist eine alte Erfahrung der chemischen Reaktionslehre. Sie gilt insbesondere auch für Reaktionen zwischen Festkörpern und molekular-dispersen Medien. Die orientierte Abscheidung einer Gastphase auf einem festen Träger ist aber keine übliche Reaktion: Feststoff-disperser Stoff. Sie ist ein Mittelding zwischen einer echten Reaktion und der Wirkungsweise eines Katalysators. Bei Orientierungen wünscht man nicht die Oberflächenbausteine des Trägers zu entfernen, andererseits genügt es nicht, wie bei katalytischen Prozessen, daß die abzuscheidende Gastphase nur vorübergehend an der Trägeroberfläche festgehalten wird. Die Gastphase muß, wie im vorstehenden Abschnitt nachgewiesen wurde, eine 2-dimensionale Verbindung mit dem Träger bilden. Die Oberflächenbausteine des Trägers müssen also im Trägerverband und am Gitterort verbleiben, ihre Bindungen senkrecht zur Trägerebene aber so weit aufgelockert werden, daß über die bloße Adsorption hinaus 2-dimensionale, reaktive Verknüpfungen, also **Wechselwirkungen der jeweiligen dominierenden Gitterkräfte der Partner** möglich werden. Nur in den seltenen Fällen, in denen die dominierenden Gitterkräfte der Partner die Dispersionskräfte sind, genügen auch diese für Orientierungen (z. B. Kohlenwasserstoffe ohne polare Gruppen unter sich).

Trägeranregung im vorstehenden Sinne ist unbewußt schon frühzeitig auf die Orientierungstechnik übertragen worden, so von St. Kreutz (39), als er seine Trägerkristalle (Calcit, Dolomit, Siderit und Manganspat) in der wäßrigen Lösung des Gastes (NaNO_3) kochte und so neben einer hier nicht interessierenden allgemeinen Reaktionssteigerung auch die Orientierung aktivierte. Er erhielt auf diesem Wege erstmalig auch Orientierungen auf den mittelharten Trägern FeCO_3 ($H = 4,5$) und MnCO_3 ($H \approx 4$), während man sonst nur auf CaCO_3 sichere, aber schon auf Dolomit ($H \approx 3,5$) widersprechende Orientierungsergebnisse erzielte (22, 25, 26, 27, 28, 29, 1, 4a).

Auch BUNN (57) hat seine schönen Orientierungen von Harnstoff auf NaCl und NH_4Cl nicht nur dem benutzten Hochvakuumverfahren, sondern auch der Trägererwärmung (ohne Temperaturangabe) zu danken, die er offenbar instinktiv anwandte.

Trägererwärmung ist seit den Aufdampfungsversuchen des KIRCHNERschen Arbeitskreises (LASSEN, BRÜCK, RÜDIGER) allgemein vorgenommen worden, ohne daß man sich hinreichende Rechenschaft abgelegt hat über die besondere Bedeutung dieses Anregungsprozesses für den Orientierungsmechanismus. Die Wichtigkeit der Anregung tritt naturgemäß weniger bei Orientierungsversuchen mit gleichartigen Partnern hervor (z. B. Metalle unter sich) als vielmehr bei Partnern, die nach Chemismus und Härte stark verschieden sind. Derartige Versuche wurden zuerst (1935—1937) von BRÜCK und RÜDIGER (Metalle auf NaCl , Glimmer, Calcit, Flußspat, Quarz) und (1939) von R. UYEDA¹⁷) (Ag auf MoS_2 , Zinkblende, PbS , Pyrit, Sb_2S_3)

¹⁷ Diese Arbeit wurde mir infolge der ungünstigen Arbeitsbedingungen einer völlig zerstörten Stadt und eines völlig zerstörten Instituts erst vor kurzem bekannt.

bekanntgemacht und in den letzten Jahren an sehr verschiedenen Stellen durchgeführt:

a) R. UYEDA¹⁷⁾ (130d) verdampfte Silber im Hochvakuum und kondensierte es auf verschiedenen Sulfiden (MoS_2 , Zinkblende, PbS , Pyrit, Sb_2S_3). Schichtdicke $\sim 10 \text{ m}\mu$. Die Orientierungsergebnisse faßt der Autor in folgender Tabelle (Tab. 15) zusammen (t_c entspricht etwa der Temperatur beginnender Orientierung von A. NEUHAUS).

Tab. 15 (nach R. UYEDA)

Base crystal	Orientation First direction	Second direction	t_c
Molybdenite	(0001) MoS_2 // (111)Ag	[1010] MoS_2 // [110]Ag	$\sim 20^\circ$
Zinkblende	(110) ZnS // (110)Ag	[110] ZnS // [110]Ag	$80^\circ\text{--}100^\circ$
Galena.....	(100) PbS // (100)Ag	[100] PbS // [100]Ag	$100^\circ\text{--}150^\circ$
Pyrite	(100) FeS_2 // (100)Ag	[100] FeS_2 // [100]Ag	$\sim 150^\circ$
Stibnite	—	—	—

Die orientierte Abscheidung von Silber auf Sulfiden erfordert, wie Tab. 15 zeigt, recht niedrige Anregungstemperaturen, deren Abstufung, allerdings ganz roh, mit der Härte (87b) geht. Die angegebenen Orientierungsgesetze sprechen, ausgenommen Ag auf Molybdänglanz, nicht für aktive Verwachsung (Toleranzen bis 50 % linear)! Es dürften Pseudoverwachsungen im Sinne von G. MENZER (84) vorliegen.

β) ELLEMAN und WILMAN (132) erzeugten, ebenfalls nach dem Hochvakuumverfahren, orientierte Häute von PbS auf (001), (110), (111) und (443) von Steinsalz. Die Herstellung der 3 letzteren Flächenarten erfolgte durch Schleifen mit anschließender Wasserglättung. Die aufgedampften Häute wurden durch Auflösen des Trägers isoliert und im Durchstrahlungsverfahren (FINCH-type electron-diffraction camera) untersucht. Dicke der Häute 50—1000 Å. Die Verfasser erzielten auf allen angegebenen Flächen Orientierung. Die besten Ergebnisse wurden bei Trägertemperaturen von 200—300°C erzielt. Auf (110), (111) und (443) wurden nur gleichartige und streng achsenparallele Aufwachsungen erhalten, auf Spaltflächen hingegen 2 Arten, vorherrschend achsenparallele, untergeordnet auch Verwachsungen mit (111)_G // (001)_{Tr} und [110]_G // [110]_{Tr}. Unterhalb 150° Trägertemperatur wurde auf (001) achsenparallele Orientierung erzielt, auf (110) und (111) hingegen nur Texturorientierung mit (111) // Trägerfläche.

Achsenparallele Verwachsung von PbS mit NaCl ist bei der Isotypie beider Kristallarten und der nahe gleichen Zellengröße ($a_0 = 5,93$ bzw. $5,63 \text{ Å}$) leicht verständlich. Die Verwachsungsmetrik bedarf daher keiner besonderen Erläuterung. Energetisch und kinetisch liegt quasi-isomorphes Fortwachsen vor. Wenn die Verfasser sich das Fortwachsen für die Flächen (110)_{Tr}, (111)_{Tr} und (443)_{Tr} jedoch als direktes Fortwachsen der Trägerketten, also in den Raum hinein, vorstellen, so wiederholen sie Anschauungen, die schon GOTTFRIED und HERLINGER (55) und BRÜCK (79) äußerten,

die mit dem Prinzip der 2-dimensionalen Keimbildung (VOLMER (64)) und dem von ihnen selbst angezogenen Prinzip der geringsten potentiellen Energie für die anzulagernden Gastteilchen (62, 63) schwerlich in Übereinstimmung zu bringen sind. Es dürfte daher richtiger sein, die Bildung dieser Flächen im Sinne des Wachstums der „unvollständigen“ Flächen I. N. STRANSKI's zu verstehen (63a, b). Wachstumstheoretisch und reaktionskinetisch entsprechen ihre Ansichten, abgesehen von der obigen Vorstellung des direkten Fortwachsens der Trägerketten in den Raum hinein, recht nahe den Anschauungen, die K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS auf der Basis der Molekulartheorien des Kristallwachstums von KOSSEL und STRANSKI entwickelten (2, 69, 47a, c; 87b).

γ) Auch T. N. RHODIN (133) erzeugte in systematisch angelegten Versuchen nach einem sehr sorgfältig durchgearbeiteten Hochvakuumverfahren

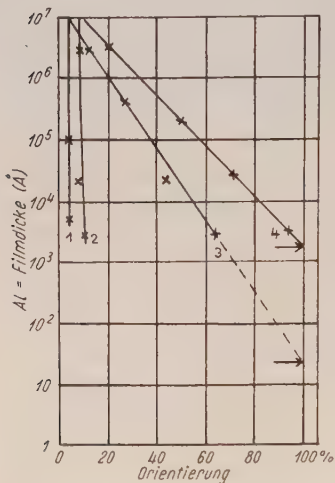


Fig. 26. Dicke und Orientierungsgüte von Al-Filmen auf (001)-NaCl bei verschiedenen Trägertemperaturen (TT); TT = 200° (1), 300° (2), 400° (3) und 500° (4) (nach RHODIN).

orientierte Häute, und zwar von Al auf Glimmer, NaCl und LiF. Er findet, wie bereits BRÜCK und RÜDIGER (78—80), eine klare lineare Abhängigkeit der Orientierungsgüte von Filmdicke und Trägertemperatur derart, daß die Orientierungsgüte mit wachsender Filmdicke abnimmt und daß proportional mit der Filmdicke steigende TT nötig ist, um gleichbleibenden Orientierungsgrad zu erzielen. Die quantitativen Beziehungen möge das Schaubild 26 (nach RHODIN) aufzeigen. Die experimentell verifizierten Schichtdicken liegen zwischen $2,5 \times 10^3$ und 250×10^3 Å. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug für alle Schichten einheitlich 10—30 Atomschichten je Sekunde. Am besten orientierten natürlichen Spaltflächen. Künstlich angeschliffene Flächen blieben auch bei sorgfältigster Abätzung, Glättung und Temperung unsicher im Erfolg. Für die realisierten erheblichen Schichtdicken von $2,5$ — 250×10^3 Å gilt, daß eine einmal unorientierte Gasthaut auch durch

Tempern bei hohen Temperaturen nicht mehr zur Orientierung zu bringen ist, desgl. ändert sich, abgesehen von mäßiger Kornvergrößerung, das Gefüge einer orientierten Haut durch weitere T-Erhöhung nicht mehr merklich. Das entspricht bestens den Beobachtungen von A. NEUHAUS und Mitarbeiter an mikroskopischen Präparaten (Dicke $\sim 1 \mu$ bis $\sim 50 \mu$). Abweichend hiervon wird für geringe Al-Schichtdicken (132 134) erhebliche Gefügeabhängigkeit von sekundärer Temperung gefunden. So geben ELLEMAN und WILMAN (132) für ihre Schichtdicken von meistens 50 Å sogar an, daß eine unorientierte PbS-Haut auf NaCl auch durch nachträgliches Tempern noch voll orientiert werden konnte. Es scheint also, daß dünnste Aufdampfhäute noch hohe Bausteinbeweglich-

keiten besitzen, daß sie möglicherweise überhaupt noch nicht den stabilen Zustand des zweidimensionalen Energieminimums erreicht haben.

Gleich BRÜCK und RÜDIGER findet auch RHODIN, daß die gleiche Gastsubstanz auf der gleichen Trägerebene mehrere Orientierungen einnehmen kann (s. a. NEUHAUS u. Mitarb.) und ferner, wiederum in Übereinstimmung mit NEUHAUS u. Mitarb., daß jeder Träger einen besonderen, für ihn charakteristischen, engen Bereich schnellen Orientierungsanstiegs besitzt. Die folgende Tabelle 16 faßt seine Orientierungsergebnisse zusammen:

Tab. 16: Structure Characteristics of thin Aluminium Films

Substrate	Temp. Orient. °C	Direct. Orient.	% Orient.	Pressure × 104 cm. Hg.
Mica	600	(111)	87	0.007
Mica	450	(110)	75	1.52
NaCl	350	(100)	80	0.003
NaCl	350	(110)	50	0.024
LiF	400	(111)	55	0.022
LiF	300	(100)	50	0.012
CaCO ₃	300	(111)	15	0.012
Glass	400	(100)	10	6000
CaF ₂	300	(111)	10	760
ZnS	300	(111)	10	700
Sodalite....	300	(111)	10	700

Als echte azimutale Orientierungen können gemäß den Prozentangaben der Tab. 16 nur die ersten 6 Beispiele gelten, die restlichen Fälle sind offenbar Zufallslagen. Die Zuordnungen der verwachsenden Netzebenen sind wiederum sehr einfach. Der Gast wächst im allgemeinen mit der Netzebene auf, die zur angebotenen Trägerebene am besten paßt, also auf Glimmer und angeschliffenen (111) der beiden Alkalihalogenide mit (111), auf (100)-Alkalihalogenid mit (100), auf (110)-Alkalihalogenid mit (110). Gelegentlich treten aber auch andere Orientierungen auf, z. B. Verwachsung bei tieferer Temperatur mit Glimmer nach (110) statt (111). Die angegebenen Orientierungen entsprechen metrisch weitgehend jenen, die BRÜCK und RÜDIGER für Ag auf Glimmer, NaCl usw. fanden ($a_0\text{-Ag} = 4,08 \text{ \AA}$; $a_0\text{-Al} = 4,04 \text{ \AA}$). Sie können hier übergangen werden. Die weitere Diskussion sei zusammen mit den etwa gleichzeitigen Versuchen von A. NEUHAUS u. Mitarb. über eine ganz andere Verwachsungsgruppe durchgeführt.

δ) Im Rahmen der bereits besprochenen Beziehungen zwischen Trägerhärte, Trägeranregung und Orientierung fanden A. NEUHAUS u. Mitarb. (87a—d) auch für Orientierungen von Alkalihalogeniden auf (001)-Orthoklas eine überraschend starke Abhängigkeit des Orientierungsbeginns von der Trägertemperatur (TT). Die Tabelle 17 möge das zeigen.

Zur Tabelle: Hochvakuumsublimation; Wachstumsdauer 3—6 Stunden je Versuch; automatische Konstanthaltung der TT auf $\pm 5^\circ$. Schichtdicke der Gastphase (orientierte Kristallite oder Einkristallhaut) 20—50 μ , also etwa 5 Gastschichten je Sekunde. — Nahe der angegebenen TT erfolgt im allgemeinen Bildung von kleineren oder größeren Kristalliten (Abb. 9). Bei mäßiger weiterer Steigerung der TT Bildung einer Einkristallhaut, sofern die metrischen Analogien eng genug sind (Abb. 10).

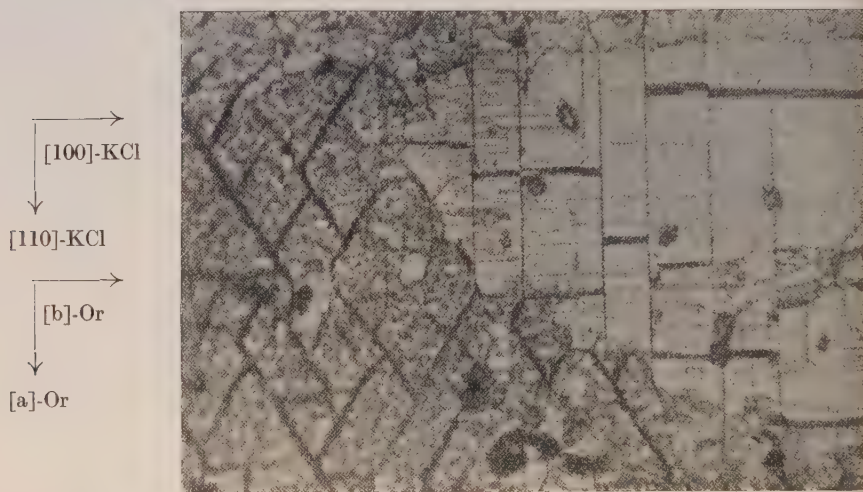


Abb. 10. KCl auf Orthoklas. 2 Orientierungen. 1. (110)-KCl // Träger (rechte Bildhälfte); 2. (111)-KCl // Träger (linke Bildhälfte). (NEUHAUS/NOELL 1950.)

Tab. 17: Gefundene Kristallorientierungen auf (001)-Feldspat.
Trägerebene hat rechtwinkliges Gitternetz mit den kristallinen Achsen $a = 8,5 \text{ \AA}$ (a_F)
und $b = 13,0 \text{ \AA}$ (b_F)

TT = Trägertemperatur. G = Gast.

Gast	TT °C	Verwach- sungsebene des Gastes	Korrespondierende Gittergeraden	
KBr	340	(100)	$[100]_G$ (6,62 Å) // b_F ;	$[010]_G$ (6,62 Å) // a_F
KBr	360	(110)	$[100]_G$ (6,62 Å) // b_F ;	$[110]_G$ (4,62 Å) // a_F
KCl	360	(111)	$[110]_G$ (4,4 Å) // b_F ;	$[110]_G$ (3,8 Å) // a_F
KCl	400	(110)	$[100]_G$ (6,3 Å) // b_F ;	$[110]_G$ (4,4 Å) // a_F
NaBr	380	(111)	$[110]_G$ (4,2 Å) // b_F ;	$[112]_G$ (3,62 Å) // a_F
NaBr	420	(110)	$[100]_G$ (5,96 Å) // b_F ;	$[110]_G$ (4,2 Å) // a_F
NaCl	500	(100)	$[110]_G$ (4,0 Å) // a_F ;	$[110]_G$ (4,0 Å) // b_F

Tab. 17 zeigt drei Effekte: α) Bis auf NaCl weisen alle Gastsubstanzen 2 Orientierungen auf. β) Beginn und Gesetz der Orientierung hängen im Gegensatz zu RHODIN's Ergebnissen (s. Tab. 16) empfindlich von der TT ab, wobei jede Orientierung ihre eigene, scharf abgegrenzte Anregungstemperatur besitzt. Das Bildungsfeld ist, wie die Tabelle zeigt, im allgemeinen so schmal, daß infolge der unvermeidlichen T-Schwankungen während der 3- bis 6stündigen Wachstumsdauer öfter beide Orientierungen nebeneinander entstehen (s. Abb. 10). γ) Die TT fallen mit der Gitterenergie (bzw. der Härte) der Gastsubstanz. Mit der letzteren Beziehung ist erstmalig auch eine Abhängigkeit der T beginnender Orientierung von der Natur der Gastphase gefunden. NEUHAUS u. Mitarb. deuten sie in Analogie zur Trägerauflockerung als Auflockerungsarbeit der molekular ankommenden Gastteilchen (Ausweitung des Valenzabstandes Na . . . Cl von 2,3 Å auf etwa 2,816 Å). Auch die Gastphase muß also erst in Reaktionsbereitschaft gesetzt werden, um vom Trägerfeld erfaßt und eingeordnet werden zu können, eine Erkenntnis, die für die meist geübte Aufdampfung von Metallen allerdings weniger bedeutsam ist, weil echte Metalle stets atomar verdampfen, die Methode also bereits höchste Aktivierung des Gastes gewährleistet.

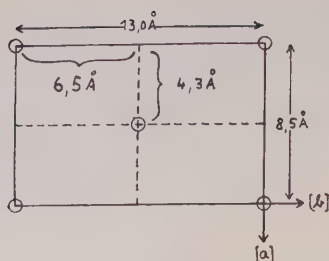
Aus diesen Ergebnissen, insbesondere aus der Notwendigkeit der Gastanregung, schließen die Verfasser, daß die angegebenen Aktivierungstemperaturen nicht T hinreichender 2-dimensionaler Diffusion der Gastteilchen auf der Trägerebene sind, sondern Temperaturen beginnender 2-dimensionaler Reaktion der Gastteilchen mit den korrespondierenden Bausteinen der Trägerebene, also die Temperaturen der Anlagerung bzw. des Einschwingens (67) in das Trägergitter.

Die metrischen Korrespondenzen der in Tab. 17 aufgeführten Verwachsungen sind, da im Gegensatz zu Ag und Al keine Zwillingskomplikationen des Gastes auftreten, überraschend einfach und überzeugend, wie die Figg. 27 und 28 zeigen.

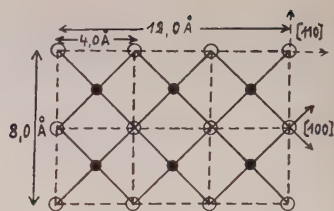
3. Reaktionskinetik des Orientierungsvorganges

Die vorstehenden Verwachsungsbefunde haben für die verschiedenartigsten Substanzgruppen, Metalle auf Metallen (81—83), Metalle auf Salzen (79, 80) Metalle auf Sulfiden (130), Halogenide auf Silikaten (87a—d) und organische Substanzen auf Salzen und Sulfiden (61, 75a) die Notwendigkeit bzw. die verbessernde Wirkung thermischer Trägeranregung für das Zustandekommen von Orientierungen aufgezeigt. Daraus kann wohl gefolgert werden, daß Orientierungen ganz allgemein nicht auf bloßer physikalischer Adsorption (LONDON-VAN DER WAALS-Adsorption nach EUCKEN (72)) beruhen, sondern auf einem intensiveren Verband zwischen Träger und Gast (ausgenommen natürlich, wenn die Dispersionskräfte selber die dominierenden Gitterkräfte der Partner sind, wie bei Verwachsungen von Kohlenwasserstoffen miteinander, etwa Naphthalen und Anthracen (99)).

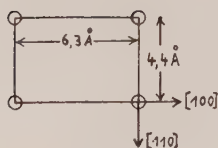
Die mit der Härte bzw. der Bindungsfestigkeit steigende Anregungsbedürftigkeit des Trägers, wie des Gastes, und die erhebliche Höhe der benötigten Anregungstemperaturen, die von der Größenordnung der Reaktionstemperaturen echter Trockenreaktionen sind, dürften ferner erwiesen



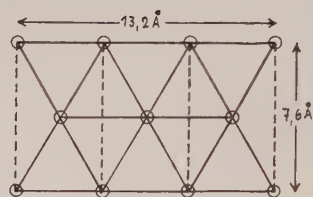
27 a



27 b



27 c



27 d

Fig. 27a—d. NaCl und KCl orientiert auf (001)-Orthoklas. Affine Netzausschnitte. — 27a. (001)-Orthoklas (K-Ebene); 27b. (001)-NaCl (um 45° gedreht); 27c. (110)-KCl (Cl-Ebene); 27d. (111)-KCl (Cl-Ebene).

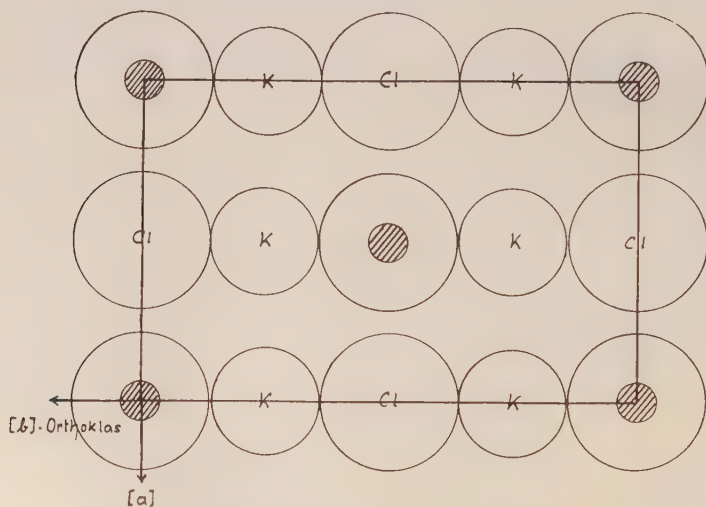


Fig. 28. Orientierte Aufwachsung von (110)-KCl auf (001)-Orthoklas (vgl. Abb. 10 rechte Bildhälfte). Schattierte Kreise: Lage der K^+ des Orthoklases. Große Kreise: Cl^- des KCl (maßstäblich). Mittlere Kreise: K^+ des KCl (maßstäblich). Beide Gitter passen also mit sehr geringer (2 % linear) Aufweitung aufeinander.

haben, daß der Verwachsungsverband orientierter Abscheidungen reaktiver Natur ist, daß also 2-dimensionale Verbindungsbildung bzw. bei Metallen Legierungsbildung vorliegt.

Wechselnd sind die Ansichten über den kinetischen Wirkungsmechanismus der Trägererwärmungen. RHODIN (133) deutet ihn als Erhöhung der diffusiven Beweglichkeit der Gastteilchen auf der Trägerebene. Bei mehrfachen Orientierungen desselben Gastes auf der gleichen Trägerebene (Tab. 16) benötigt nach RHODIN demgemäß jede Orientierung ihre eigene Mindestdiffusion. ELLEMAN und WILMAN (132) betonen nur allgemein die Notwendigkeit ausreichender diffusiver Beweglichkeit auf der Trägeroberfläche, aber auch ausreichender thermischer Anregung der Trägerbausteine. A. NEUHAUS u. Mitarb. (87b) interpretieren die nachgewiesenen Orientierungs-Mindesttemperaturen als Temperaturen beginnender 2-dimensionaler Reaktion zwischen Wirt und Gast, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Bei den benutzten Verfahren wird die Trägerfläche so gleichmäßig und dicht mit Gastteilchen bedacht, daß ein erheblicher Teil von ihnen von vornherein auf die richtigen Anbaustellen gelangt (Kopftreffer; Passitz nach G. M. SCHWAB) und dort physikalisch adsorbiert oder reaktiv angebaut wird, je nachdem, ob die notwendige TT erreicht war oder nicht. Aber auch der restliche Anteil der Gastteilchen dürfte mit geringfügigen Drehungen und Verrückungen Gitterorte minimalster potentieller Energie erreichen können. Der gesamte Diffusionseffekt dürfte sich also, ähnlich wie beim Schmelzwachstum, in kleinsten Lageverrückungen der bereits roh vorgeordneten Gastteilchen erschöpfen (geeignete Wachstumsbedingungen natürlich vorausgesetzt).

β) Der Temperaturgang der Orientierung mit seinem recht scharfen Orientierungsbeginn bei den gefundenen TT dürfte schwerlich mit dem Temperaturgang der Diffusion in Übereinstimmung zu bringen sein, sofern man unter Diffusion die Beweglichkeit physikalisch adsorbierter Teilchen versteht. Versteht man jedoch darunter die Beweglichkeit unter Einschluß reaktiver Ablöse- und Anlagerungsarbeiten, so gehen Diffusionsdeutung und Reaktionsdeutung allerdings weitgehend ineinander über.

γ) Die Notwendigkeit der Auflockerung der Bindungen auch der Gastteilchen dürfte überhaupt nur reaktiv zu verstehen sein.

δ) Die Änderung der Orientierung mit der Temperatur und ihr zum Teil recht enges T-Feld (s. besonders Tab. 17) zeigen, daß volle diffusive Beweglichkeit zum wenigsten bei Bildung der Tieftemperatur-Orientierungen vorhanden gewesen sein muß. Wenn mit T-Steigerung dennoch eine Orientierungsänderung eintritt, so kann auch das nur als Änderung des Reaktionsverhaltens von Trägerebene und Gast mit der Temperatur verstanden werden.

Der Zustand der Reaktionsstellen der Trägerebene, d. h. die Gestalt ihres Potentialgebirges, ändert sich nach vorstehendem also diskontinuierlich mit der Temperatur. Es ist, z. B. für die Alkalihalogenide der Tab. 17, unterhalb der angegebenen TT offenbar stark eingeebnet, bildet mit Erreichung der TT der Tieftemperatur-Orientierung ein erstes stark graduiertes Relief aus, verliert dieses mit steigender TT wieder und erhält

mit Erreichen der TT der Hochtemperatur-Orientierung seine endgültige, stabile Gestalt, seine tiefsten Potentialmulden, die sich bei weiterer T-Erhöhung dann langsam und kontinuierlich wieder abflachen. Die Reaktionszentren der Trägersoberfläche haben unmittelbar oberhalb der angegebenen TT also maximale Stärke.

Die reaktionskinetischen Schritte beim Orientierungsvorgang, d. h. die Bildung der ersten Gastschicht, läßt sich hiernach, unter vorläufiger Außerachtlassung des Anisotropiecharakters des Trägerfeldes (62, 63) gemäß dem schematischen Potentialdiagramm der Fig. 29 (nach A. EUCKEN (72)) wie folgt verstehen:

Bei hinreichender Aktivierung eines harten Trägers und eines molekularen Gastes sind die Mulden des Trägerpotentialgebirges voll ausgebildet und die Gastmoleküle auf ein Niveau oberhalb des Aktivierungsbergs (Punkt B der Fig. 29) gehoben. Dasselbe gilt ohne Aktivierung für weiche Träger und atomar disperse Gastsubstanzen. Die ankommenden Gastteilchen werden also, soweit sie nicht als Kopftreffer sofort das Muldentiefste einnehmen, zunächst zwar nur adsorbiert, infolge ihrer hohen Beweglichkeit und Aktivierung aber mühelos in der Lage sein, alle Aktivierungsberge zu überschreiten und sich in die nächste Hauptvalenzmulde zu begeben. Anders bei mangelnder Aktivierung. Jetzt finden die Kopftreffer keine ausgeprägten Hauptvalenzmulden vor und die restlichen Gastteilchen vermögen überhaupt nicht auf das Niveau der letzteren hinaufzugelangen (Fall des unangeregten harten Trägers).

Noch ein weiteres Moment ist reaktionskinetisch von Wichtigkeit, nämlich die Bevorzugung gleichnamig besetzter Netzebenen als Verwachsungsebenen und bei ungleichnamig besetzten Netzebenen die offensichtliche Bevorzugung gleichnamig besetzter Gittergeraden innerhalb der Ebenen. Die Orientierung von Harnstoff und der Vertreter der Alizaringruppe auf Alkalihalogeniden (Tabb. 2 und 12) bilden hierfür gute

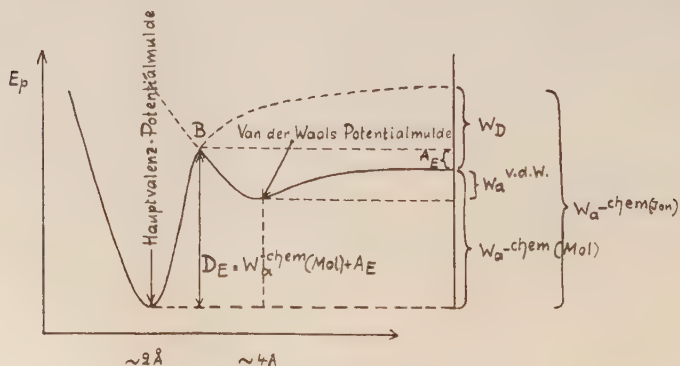


Fig. 29. Schematisches Potentialdiagramm (nach EUCKEN). $W_a \text{ v.d.W.}$ = VAN DER WAAL'S-Adsorptionswärme; $W_a^{\text{chem}} (\text{Mol})$ = chem. Adsorptionswärme für molekulare Adsorption; $W_a^{\text{chem}} (\text{Ion})$ = chem. Adsorptionswärme für ionogene Adsorption; W_D = Dissoziationswärme; A_E = Aktivierungsenergie. B = Aktivierungsberg.

Beispiele. Die gleichnamig negativ besetzten, wachstumsbeherrschenden c-Ketten beider Gastsustanzen suchen sich die gleichnamig besetzten [110]-Richtungen auf (001)-KJ heraus, auch wenn die metrischen Abweichungen erheblich werden und Orientierung // [100] weit günstiger wäre. Erst auf LiF^{18}) scheiden sich die c-Ketten beider Gastsustanzen // zur Würfelkante ab, da nunmehr die metrische Toleranzbeanspruchung // [110] mit $\sim 30\%$ zu groß wird. Kinetisch heißt das, daß die wachstumsbeherrschenden Gittergeraden des Gastes möglichst die Potentialtalwege wählen, daß das Reaktionsgeschehen bzw. der Einschwingvorgang hier also energetisch billiger zu haben ist als etwa entlang der Würfelkante von NaCl. Das Wachstum einer Alizarin- oder Harnstoffnadel auf (001)-NaCl sieht also wie folgt aus: Unter dem Einfluß der starken Impfhilfe der dicht und gleichnamig besetzten [110]-Ketten des Trägers und der ungehemmten Reaktion mit den Gastteilchen schießen zunächst die wachstumsbeherrschenden c-Ketten des Gastes in Parallelscharen vor (Hauptimpfperiode) und stellen erst dann die nunmehr energetisch stark erleichterte seitliche Bindung her, bilden also die Netzebene (Nebenperiode der Impfung). Unter diesen Umständen verträgt die Nebenperiode offensichtlich erhebliche Toleranzen, ohne in rein formale Bedeutung abzugleiten (Näheres s. D II a).

C. Orientierte Verwachsungen — Systematik

In Kapitel B ist der Entwicklungsgang der Orientierungsforschung an typischen und geeigneten Beispielen dargelegt worden. Hierbei wurden weniger bekannte Orientierungsgruppen breiter behandelt als bereits bekanntere. Im vorstehenden Kapitel soll das bisher noch nicht berücksichtigte Schrifttum aufgeführt werden, geordnet nach dem in Kap. B entwickelten Prinzip der verknüpfenden Kräfte.

Als verknüpfende Kräfte werden hierbei nur die zwischen den wachsenden Partnern wirksamen Kräfte (zwischenkristalline Kräfte) verstanden, nicht die innerhalb der einzelnen Partner wirksamen „innerkristallinen“ Kräfte. Die „zwischenkristallinen Kräfte“ stimmen z. T. mit den innerkristallinen, den **Kristallwachstumskräften** der Partner überein (Ionengitter unter sich, Metalle unter sich, reine Kohlenwasserstoffe unter sich, Chalkogenide unter sich, allgemein: Partner mit nahe gleicher Bindungsart unter sich), sie können aber auch ganz anderer Natur sein, z. B. bei allen Typen der Induktionsbindung ($\text{NaCl—Ag:Trinitrobenzol—Anthrazen}$; ZnS—Thioharnstoff) allen Typen der Komplexbildung (Eisensalmiakgruppe, NaCl—Harnstoff ; Alizarin—Ag) und sonstigen Assoziatbildungen zwischen den einzelnen Bausteinen von Träger und Gast. In allen diesen Fällen entsprechen sie also mehr den Molekel-bildenden Kräften i. w. S. Es ist ferner zu bedenken, daß zahlreiche Kristallarten verschiedenartige Bindungszustände im gleichen Gitter beherbergen, wie Glimmer und Feldspäte (ionogene K-Bausteine, halb-unpolare O-Bausteine) bzw. organische Dipolstoffe (Dipolkräfte = COULOMB-Kräfte i. w. S. und

¹⁸⁾ Bisher nicht veröffentlichte Untersuchung des Verf.

Dispersionskräfte). In solchen Fällen ist natürlich nur die Bindungskraft der jeweils wirksamen verknüpfenden Zentren maßgebend (10). Die Verwachsung Glimmer—KJ ist demgemäß als Ion—Ion-Verknüpfung zu bezeichnen, die Verwachsung Glimmer—Magnetit als Verknüpfung über die beiderseits halb kovalenten O-Atome (O-Simultanebene).

Eine Systematik der verknüpfenden also der „zwischenkristallinen“ Kräfte ergibt sich am einfachsten aus der systematischen Kombination der innerkristallinen Bindungen. Hierzu seien die letzteren zunächst in Hauptvalenzkräfte und Nebenvalenzkräfte geschieden (vgl. B III a). Hauptvalenzkräfte sind: Heteropolare Kräfte (Ionengitter), homöopolare Kräfte (Kovalenzgitter) und die Bindekräfte in metallischen Gittern. Wir wollen sie hinfert kurz mit P, U und M bezeichnen (vgl. 10, 61a). Hierbei sollen P, U und M jedoch nicht nur den Darstellungspunkt im GRIMM'schen Bindungstetraeder (Fig. 30) bedeuten, sondern jeweils einen Bereich (etwa punktierte Kreise). Das ergibt eine roh-qualitative, hier aber vollständig ausreichende Einteilung der Hauptvalenzen in 6 Gruppen: ionogene (P), kovalente (U), metallische (M), ionogen-kovalente Übergangsbindung (P—U), kovalent-metallische Übergangsbindung (U—M) und metallisch-ionogene Übergangsbindung (P—M). Beispiele s. Fig. 30. Entsprechend sind auch die Nebenvalenzkräfte in organischen wie anorganischen Gittern (vgl. B III a) zu gruppieren in Dipolkräfte (p) und Dispersionskräfte (u), sowie als Wechselwirkung von p mit u Induktionskräfte (i_p). Das ergibt also die Kombinationsmöglichkeiten p—p, u—u und i_p (p soll andeuten, daß die Induktion durch einen Dipol bewirkt wurde, i_p bedeutet entsprechend Ion-Induktionsbindung). Schließlich sind noch Haupt- und Nebenvalenzkräfte zu kombinieren (Näheres s. 61a).

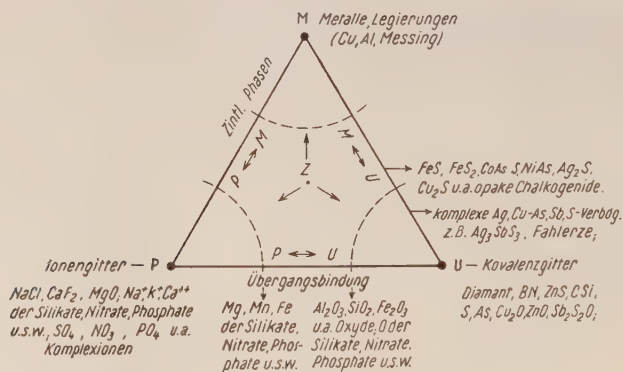


Fig. 30. Bindungstetraeder — Hauptvalenzschnitt (nach H. G. GRIMM).

I. Hauptvalenz—Hauptvalenz-Verknüpfungen

Bei Strukturen mit verschiedenartigen Bindungszuständen entscheidet die im Einzelfall tatsächlich wirksame, z. B. Glimmer—NaCl = P—P-Verknüpfung, aber Glimmer—Fe₃O₄ = U—U-Verknüpfung. Übergangsfälle

bilden in der Systematik keine eigenen Gruppen, sondern werden unter der benachbarten Valenzart aufgeführt. (Es ist selbstverständlich, daß eine solche Gruppierung bei dem Übergangscharakter vieler Bindungszustände nicht immer eindeutig sein kann.)

a) Verwachsung zweier Ionengitter (P—P-Verknüpfung)

Orientierungen zwischen Ionengittern sind altbekannt und in den Kap. A und B in großer Zahl aufgeführt worden. Sie bilden geradezu die klassische Grundlage der experimentellen Orientierungsforschung (11, 29, 1). Die zwischen den Partnern wirksamen Kräfte sind in diesem Falle die einfachen COULOMB-Kräfte (ergänzt durch Abstoßungs- und Dipolanteile). Sie sind von allen Gitterkräften am besten bekannt und der Rechnung bereits weitgehend zugänglich (Näheres s. B II 2 und 68 b und c).

Über das genannte und bereits behandelte Schrifttum der Verwachsung von Ionenkristallen hinaus sind jedoch gerade in neuester Zeit zahlreiche weitere Arbeiten bekanntgemacht worden.

1. **S. M. VINEYARD** (135) hat verschiedene Alkalihalogenide (LiF , NaF , NaCl) aus Lösung wie aus Schmelze auf MgO (Spaltfläche) zur Abscheidung gebracht und wie bereits **L. ROYER** (1) nur Orientierung von LiF erhalten. Die Verwachsung ist, entsprechend der Isotypie und fast gleichen Zellengröße der Partner, achsenparallel ($a_0 - \text{MgO} = 4,20 \text{ \AA}$; $a_0 - \text{LiF} = 4,02 \text{ \AA}$). Orientierung von NaCl konnte wegen der Antisomorphie (vgl. B II a) gar nicht erwartet werden. Orientierung von NaF ($a_0 = 4,62 \text{ \AA}$; lineare Abweichung gegen $\text{MgO} \sim 10\%$) ließe sich bei Aktivierung des Trägers vermutlich erreichen.

2. **C. D. WEST** (136) erhielt bei Schmelzzüchtungen unter Benutzung von Glimmerplatten als Flächenkeim orientierten Absatz von KJ , RbJ , NaJ , KBr , NaNO_3 , CsNO_3 und CdCl_2 auf (001) Glimmer. Die Orientierungen der ersteren 5 Salze sind altbekannt und folgen dem schon von **FRANKENHEIM** bekanntgemachten und von **L. ROYER** strukturell geklärten Gesetz (11, 1). CsNO_3 ist polymorph. Es besitzt gemäß **WYKOFF** (137) Tab. VII A 8, eine hexagonale Modifikation mit $a_0 = 10,74 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,68 \text{ \AA}$ ($n = 9$), die mit (001)-Glimmer sehr gute polymere 2-dimensionale Gitteranalogien aufweisen würde. Ferner wurde NaNO_3 orientiert auf polierten (0001)- CaCO_3 abgeschieden (analoge Versuche machte schon **A. JOHNSON** (138)). Interessant ist außer CsNO_3 besonders die Orientierung von CdCl_2 eines anorganischen Nebenvalenzgitters (C III b).

Bemerkenswert ist an dieser Arbeit das Impfverfahren und das Ziel der Züchtung großer Einkristalle durch Benutzung orientierender flächenhafter Keime.

3. **L. G. SCHULZ** (139a) erzeugte durch Hochvakuumsublimation dünnste orientierte Einkristallhäute von Alkalihalogeniden auf Glimmer (Nachweis durch Elektronenbeugung) und wies für alle bis auf LiCl die Orientierung (111)-Gast // (001)-Glimmer nach. Die weitere Orientierung war verschieden, wenngleich azimutal eindeutig. Alle Halogenide mit $a_0 > a_0\text{-KF}$ ($5,36 \text{ \AA}$) bzw. $a \sqrt{2} > 3,80 \text{ \AA}$ verwachsen mit (001)-Glimmer durch konforme Über-einanderlagerung der beiderseits dreiseitigen und gleichnamig besetzten

Gitternetze, also $[110] // [100]$ -Glimmer (5,17 Å). LiCl mit $\frac{a}{2} \sqrt{2} = 3,6$ Å war nicht azimutal orientiert, wies aber Texturorientierung mit $(111) //$ Träger auf. NaF mit $\frac{a}{2} \sqrt{2} = 3,23$ Å war teilweise, und zwar gemäß LiF orientiert. LiF ($\frac{a}{2} \sqrt{2} = 2,85$ Å) war wiederum gut orientiert aber mit Verdrehung des Gastnetzes gegenüber dem Träger um 30° . Damit ergibt sich in der Tat gute Gitteranalogie zwischen dem pseudotrigonalen Glimmernetz ($\tau = 8,9$ Å) und dem trigonalen LiF-Netz mit $3 \times 2,86 = 8,56$ Å). Der auswählende Charakter der Metrik ist hier also unverkennbar. Derartige **Umsprünge der Orientierung** sind bei beiderseits gleichnamig besetzten Ebenen überdies leicht verständlich und zahlreich bekannt (z. B. 75a: Alizarin auf NaCl und NH_4Cl).

Eine weitere Arbeit von L. G. SCHULZ (139b) untersucht erneut die Orientierung von Alkalihalogeniden aufeinander (Näheres s. D I d und D II c).

4. In mehreren Arbeiten beschäftigte sich G. M. SCHWAB (140a—c) mit der Bildung von „Coating Films“ von AgJ auf (111) -AgBr aus wässriger Lösung durch doppelten Umsatz $\text{AgBr} + \text{J} \rightarrow \text{AgJ} + \text{Br}$. Nur der Absatz auf (111) -AgBr erwies sich als orientiert und zwar als β -AgJ (instabil-hex). Nach etwa 14tägigem Lagern wandelte sich diese instabile Form fortschreitend in die nicht orientierte stabile Tieftemperatur-Modifikation (Zinkblende-Typ) um. Die Bildung der instabilen β -Form wird mit der OSTWALD-schen Stufenregel erklärt, die Nichtorientierung der stabilen Tief-Form ist trotz der Zinkblende-Struktur eigentlich nicht ganz verständlich (lineare Abweichung $+ 13\%$). Orientierungsgesetz der instabilen Form: $(0001)_G // (111)$ -Träger mit konformer Übereinanderlagerung der beiderseitigen Dreiecknetze (simultane J-Ebene). Die metrische Analogie ist nur mäßig ($+ 13\%$).

In einer weiteren Arbeit (140d) untersucht Verf. Reaktionsfilme von α) rz-TlBr auf rz-TlCl (achsenparallele Orientierung unter Ausbildung einer Mischkristall-Zwischenschicht). β) TlJ (rhb $165^\circ \rightarrow$ rz) auf rz-TlCl ergab keinerlei Orientierung, d. h. die im freien Zustand erst oberhalb 165° stabile rz-Modifikation von TlJ wird nicht von der Unterlage erzwungen. SCHWAB erklärt dies mit zu großer Gitterabweichung (9,6%). Nach den Ergebnissen von SLOAT und MENZIES wäre der Versuch mit einem Lösungsmittel mit kleinerem ϵ bzw. mit Dampfabsatz vermutlich erfolgreich. γ) TlJ (rhb $165^\circ \rightarrow$ rz) auf TlBr gibt achsenparallelen Absatz unter Ausbildung einer Mischkristallschicht. In diesem Fall wird die metastabile Mod. des TlJ also erzwungen (Toleranz $+ 4\%$). δ) AgCl (fz.) auf TlCl (rz.) und AgBr (fz.) auf TlBr (rz.) ergeben gleichartige Orientierung, und zwar: (110) -AgBr $//$ (110) -TlBr ferner Kanten $[(110)-(001)]$ in (110) gekreuzt, also Verwachsungstyp: NaCl (fz.)- NH_4Br (rz) von ROYER (1, S. 97).

5. R. HOCART und A. MATHIEU-SICAUD (141a und b) ließen übersättigte Ammonitrat-Lösung bzw. -Schmelze unter Zusatz von Modifikationsstabilisierenden Lösungsgenossen zwischen Glimmerplatten auskristallisieren und erhielten Orientierung der kubischen, tetragonalen und rhombischen Form. Die Zusätze hatten an sich nur den Zweck, auch die instabilen Formen unter normalen Versuchsbedingungen untersuchen zu können.

Bei ihrer Auswahl gehen Verf. von dem Gedanken aus, daß der stabilisierende Einfluß und die Fähigkeit zu orientierter Verwachsung mit der gewünschten Modifikation zusammenhängen könnten. Diesbezügliche Versuche ergaben jedoch, daß die Fähigkeit zur Stabilisierung weder von partieller Strukturverwandtschaft noch von chemischer Verwandtschaft abzuhängen scheint. Stabilisatoren für Phase I (kub.): NaF , NH_4Br , RbJO_3 ; für Phase II (tetr.): PbNO_3 , Ag_2SO_4 , KClO_4 ; für Phase III (rhh.): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , NaClO_4 , KJ .

6. **G. A. DEICHA** (142a—e). In einer Reihe von Arbeiten hat G. A. DEICHA die altbekannte Orientierung von KJ auf Glimmer erneut studiert und dabei einen für dieses System bisher unbekannten Verwachsungstyp aufgefunden: $(001)\text{-KCl} // (001)\text{-Glimmer}$; $[110]\text{-}$ und $[\bar{1}\bar{1}0]\text{-KCl} // [100]\text{-}$ und $[010]\text{-Glimmer}$. Das ergibt ein recht lockeres aber beiderseits geeignet besetztes Kontaktmuster ohne abstoßende Positionen. Eine bildliche Wiedergabe zeigt eine recht vollkommene Orientierung.

7. **L. ROYER** (413a—f). Einen delikaten Fall präsentierte L. ROYER in Gestalt der Orientierung von NaCl und KBr aus wäßrig-alkoholischer Lösung auf $(001)\text{-CaCO}_3$ (143a und b). Orientierung: $(100)\text{-KBr} // (001)\text{-CaCO}_3$; $[100]\text{-KBr}$ (6,59 Å) // $[100]$ bzw. $[010]\text{-CaCO}_3$ (6,36 Å). Die Alkalihalogenide wachsen stets mit (100) auf, gleichgültig, ob der Lösung Zusätze zur Stabilisierung von (111) oder einer anderen Tracht zugegeben wurden. Die Trägerfläche erzwingt hier also unabhängig von der Tracht stets die gleiche Orientierung! Es wird keine Deutung gegeben. (Verf. sieht eigentlich keine Schwierigkeiten in der Deutung als 1-dimensionaler, azimuthaler Orientierung mit Ausbildung der Fläche geringster potentieller Energie aus der Zone der Verwachsungsperiode als Auflagerungsfläche). (Näheres s. DIa, S. 249.)

In Fortsetzung früherer Versuche (1) wurden die Aufwachsungen NH_4J auf Glimmer und NH_4Br auf NaCl erneut diskutiert (143c). Für erstere Orientierung war bekannt, daß NH_4J sich auf Muscovit meistens in 2 spiegelbildlichen Lagen absetzt, gelegentlich aber auch nur in einer einzigen. Der Autor glaubt die Deutung dieses Befundes nunmehr nach TOLANSKY und MORRIS (144) mit dem allgemeinen Aufbau der Glimmer aus kleinsten treppenstufenartigen Lamellenbereichen geben zu können. Lediglich Muscovit bietet hiernach öfter größere einheitliche Oberflächenbereiche dar. Dem gegenüber sei darauf hingewiesen, daß auch A. NEUHAUS bei der Orientierung von Anthrazenabkömmlingen auf Glimmer immer wieder teils stark vorherrschende Nadelorientierung nach einer pseudotrigonalen Glimmerperiode beobachtete, teils nach zwei und dann symmetrisch zu (010) und teils scheinbare Gleichartigkeit aller drei pseudotrigonalen Richtungen erhielt (vgl. DIa und 75a Abb. 4 und 6). Dieses variable Orientierungsverhalten blieb auch erhalten, wenn man Glimmerebenen mit einer orientierten Silberhaut belegte und hierauf Alizarin u. a. organische Dipolstoffe zum Absatz brachte (s. Abb. 8). Die Ursachen für das fragliche Auswahlverhalten einzelner Trägerrichtungen scheinen daher doch wohl einerseits in den zwar geringen, aber genügenden Unterschieden der Trägerperioden zu suchen zu sein, andererseits in Keimbildungszufälligkeiten.

In 2 weiteren Untersuchungen studiert L. ROYER schließlich noch die orientierte Abscheidung von PbBr_2 auf (001)-KBr, (001)- CaCO_3 und (001)-Glimmer. Da $b\text{-PbBr}_2 \sim a\sqrt{3}$ und $c\text{-PbBr}_2$, desgl. $[110]\text{-PbBr}_2 \sim 2 \times a$, ist die Zelle pseudotetragonal nach [010] und [110] und pseudohexagonal nach [001]; ($[a] = 4,71 \text{ \AA}$; $[b] = 7,99 \text{ \AA}$; $[c] = 9,48 \text{ \AA}$; rhb.). Das ergibt Verwachsungsmöglichkeiten mit Kristallen verschiedenster Symmetrie:

α) $\text{PbBr}_2\text{—KBr}$: (010) bzw. (110)_G // (001)_{Tr}; ferner $[110]_G$ bzw. $[100]_G$ bzw. $[001]_G$ // $[110]_{Tr}$.

β) Aus der Orientierungskette (20) PbBr_2 auf KBr und KBr auf CaCO_3 wird erschlossen, daß auch PbBr_2 und CaCO_3 orientiert verwachsen. Der Versuch bestätigt die Vermutung. Langachse der PbBr_2 -Nadeln = $[a]$ // der kurzen Diagonale von (001)- CaCO_3 . Verwachsungsebene ist also eine Fläche aus der a -Zone. Es wird dieselbe Verwachsungsebene, wie auf KBr vermutet, also (010) oder (011).

γ) PbBr_2 verwächst auch mit (001)-Glimmer aber mit gänzlich anderer Orientierung, nämlich: (001)- PbBr_2 bzw. (111)- PbBr_2 // (001)-Glimmer. Das entspricht metrisch gut den eingangs dargelegten strukturellen Verhältnissen.

8. H. SEIFERT (145) untersuchte hartnäckig anhaftende SO_4 -Gehalte im künstlichen Kryolith und fand typische „pseudodreidimensionale“ Gitterbeziehungen im Sinne von A. NEUHAUS (6b) zwischen β -Kryolith und Na_2SO_4 , begleitet von orientierten Aufwachsungen nach zwei affinen Flächenpaaren und pseudodreidimensionaler (anomaler) Mischbarkeit. Die folgenden Zeldaten lassen die beiderseitigen Gitterbeziehungen bereits erkennen.

β -Kryolith; Na_3AlF_6 (mkl.) Thenardit; Na_2SO_4 (rhb.)

$$\begin{array}{ll} a = 5,46 \text{ \AA} & a = 5,85 \text{ \AA} \\ b = 5,61 \text{ \AA} & b = 12,29 \text{ \AA} \\ c = 7,80 \text{ \AA} & c = 9,75 \text{ \AA} \\ [\bar{1}01] = 9,52 \text{ \AA} & \\ V_Z = 239 \text{ \AA}^3 & V_Z = 701 \text{ \AA}^3 \sim 3 \times 239 \text{ \AA}^3 \\ \angle \beta \sim 90^\circ & (2\% \text{ Abweichung}) \end{array}$$

Wie die dick gedruckten Perioden und die zugehörigen Netzebenen (101)_K und (010)_{Th} zeigen, sind beide affinen Netzebenen pseudohexagonal ($5,61 \times \sqrt{3} \sim 9,52$; $5,85 \times \sqrt{3} \sim 9,75$). Sie sind überdies zentriert und in gewissen Lagen beiderseits von Na^+ besetzt, also Na-Simultanebenen (2). Der Aufwachsungsversuch von Na_2SO_4 aus wäßriger Lösung oberhalb $32,5^\circ$ (Stabilisationsgrenze für Thenardit) ergab demgemäß auch orientierte Abscheidung des letzteren auf (101) von β -Kryolith in drei pseudotrigonalen Stellungen. Bei der nahe polymeren Zellengleichheit beider Partner (s. Tab.) müssen gemäß B II f aber noch weitere Netzebenenanalogien vorhanden sein. Das ist auch der Fall z. B. für (001)-Kryolith und (011)-Thenardit, ebenfalls begleitet von orientierter Verwachsung. Anomale Mischbarkeit dieses Systems und damit der Mischungsmechanismus sind also offensichtlich nahe analog den von A. NEUHAUS untersuchten partiell-isomorphen Mischsystemen vom Typus des Eisensalmiaks (vgl. B II f).

9. An völlig pseudomorphosierten Wolframiten von ZINNWALD stellte **P. RAMDOHR** (146) eine ausgezeichnete orientierte Verwachsung des neugebildeten Scheelits mit dem präexistierenden Wolframit fest. Es fallen zusammen: $(010)_W$ und $(001)_{Sch}$ bzw. $(100)_W$ und $(110)_{Sch}$. Von **S. AJURA** in Spanien wurde auch die umgekehrte Verwachsung, Wolframit orientiert zum präexistierenden Scheelit, beschrieben. Bei der Einfachheit der metrischen Beziehungen beider Partner, der Ähnlichkeit ihres Chemismus und der Häufigkeit vor allem der Verdrängungsstrukturen Wolframit \rightarrow Scheelit sollte man eigentlich viel häufiger orientierte Verwachsungen bzw. Verdrängungen beider Partner erwarten. Ein rechter Grund dafür, daß diese Orientierung so selten auftritt, ist, wie **P. RAMDOHR** betont, noch nicht gefunden. Dieser Grund dürfte in den mangelnden Anregungsbedingungen der allgemein recht kühl-thermalen Scheelitisierung zu suchen sein (vgl. D V).

b) Verwachsung zweier kovalenter Gitter (U — U-Verknüpfung)

Künstliche Beispiele dieses energetischen Typs sind sehr spärlich, obwohl sie im Mineralreich als Verwachsungen von Chalkogeniden (mit S-Simultanebene) bzw. von Silikaten und Oxyden (mit O-Simultanebenen) außerordentlich häufig auftreten (2). Beide Feststellungen sind nach den Befunden von **NEUHAUS** u. Mitarb. (B III g 1) leicht verständlich. Kovalente Hauptvalenzgitter sind im allgemeinen hart bis sehr hart und bedürfen schon aus diesem Grunde erheblicher Aktivierung, um orientierende Wirkungen ausüben zu können. Die kovalente Bindung ist überdies aber auch als solche wegen der extremen Gebundenheit der Valenzelektronen innerhalb des Kovalenzverbandes wenig zu Nebenbetätigungen geneigt und bedarf daher auch aus Gründen des Bindungszustandes besonderer Aktivierung (vgl. TAMMANN-Quotienten B III f 1). In der Tat läßt sich eine Verwachsung zwischen zwei U-Partnern kaum anders vorstellen, als daß die beiderseitigen Hauptvalenzen gänzlich gelöst und neu geknüpft werden. Das ergibt einen kovalenten Verwachsungsverband, der schon als solcher, ohne den zusätzlichen Härteeinfluß, stärkerer Anregungen bedarf als ein ionogener Verband. (Anders, wenn die Partner verschiedenartige Bindung aufweisen, etwa P und U, so daß Induktionseffekte möglich werden (vgl. C I d und f).) Alle hierher gehörigen künstlichen Beispiele sind bei extremen Versuchsbedingungen erhalten worden, desgleichen sind die Naturbeispiele sämtlich hydrothermaler bzw. pneumatolytischer bzw. pegmatitischer bis schmelzflüssiger Entstehung. Ihre Bildung innerhalb einer Paragenese bzw. an einem Orte der Erdkruste kann demgemäß umgekehrt auch als minerogenetisches (geologisches) Thermometer ausgewertet werden (vgl. D V). Natürliche Beispiele dieser Gruppe sind unter Schrifttum 2, 7 und 8 zusammengestellt. Künstliche Beispiele (z. T. auch als P-U einzureihen):

1. **H. R. THIRSK** und **WHITMORE** (122). Bei Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Oxydgemengen erhielten diese Autoren orientierte Verwachsung von NiO auf (0001) -Sapphir, also auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Orientierung: $(111)_G // (11\bar{2}0)_{Tr}$ und $[11\bar{2}]_G // [0001]_{Tr}$ sowie $(110)_G // (10\bar{1}1)_{Tr}$ und $[110]_G // \text{Rhomboederkante}$ (vgl. auch S. 239).

2. **L. ROYER** (1) machte die Orientierung von CuCl auf (110) -ZnS bekannt. Die Orientierung ist mit der Isomorphie gegeben.

3. Bei der Bedampfung von frischen PbS-Spaltflächen im Hochvakuum einer Elektronenröhre mit Ag, Cu, Ni und Fe erhielten **Miyaki** und **Kubo** (128) zahlreiche neue Phasen, die z. T. zur Unterlage orientiert waren z. B. Cu_2O , Cu_2S , NiS_2 , FeS u. a. Die Ergebnisse dieser sehr interessanten Untersuchungen bedürfen jedoch noch der weiteren Bearbeitung (vgl. D IIIa).

4. Hierher gehören ebenfalls die schon besprochenen Orientierungen von FeO mit Fe_3O_4 (89) und von ZnS mit ZnO (125, 147, 148). Einen Übergangsfall zur zwischenmolekularen Bindung bildet die Verwachsung $\text{As}-\text{As}_2\text{S}_3$ (20, 2, 7), dgl. die orientierte Bildung von Sb_2O_3 auf Sb_2S_3 beim Erhitzen (148 b).

5. Ein neues natürliches Beispiel machten **Ito** und **Sawada** (149) bekannt in Gestalt einer Aufwachsung von Kupferkies CuFeS_2 auf (001)-Enargit mit (112), (1 $\bar{1}$ 0) und (1 $\bar{1}$ 4)-Kupferkies // bzw. etwa // (001), (010) und (100)-Enargit. (Enargit von der Teiné Mine, Hokkaido, Japan.) Nachweis durch Elektronenbeugung.

c) Verwachsung zweier metallischer Partner (M—M-Verknüpfung)

Orientierungen metallischer Partner miteinander sind in großer Zahl bekannt, und zwar sowohl als echte Abscheidungsorientierungen als auch als Entmischungen. Die Abscheidungen wurden unter BII e 2 im wesentlichen bereits behandelt. Hier seien daher kurz die Entmischungsorientierungen aufgeführt:

1. **Strumanis** und **Weerts** (150), desgl. **Woo**, **Barett** und **Mehl** (151) beschrieben eine orientierte Ausscheidung von α -Messing (fz.) aus β -Messing (rz.). Orientierung und Morphologie sind analog der Ausscheidung der Martensitnadeln in α -Fe: $(110)_\beta \rightarrow (111)_\alpha$ und $[111]_\beta // [110]_\alpha$.

2. **Burlian** und **Fahrenhorst** (152a): Mg bildet mit Pb, Tl, Zn, Ag, Sn und Bi Mischkristalle, die beim Anlassen zerfallen und Mg_3Tl_2 ; Mg_2Pb u. a. Phasen orientiert ausscheiden.

3. **W. Burlian** (152 b, 153) erhielt beim Anlassen Mg-reicher Mg—Al-Mischkristalle oberhalb 250° ein orientiertes Zerfallsgefüge mit Al-Entmischungen // (0001)-Mg. Nach T-Steigerung auch // (10 $\bar{1}$ 0)-Mg und bei abermaliger T-Steigerung auch // der Pyramidenfläche von Mg.

4. Über die orientierte Umwandlung γ — α -Fe und über Umwandlungen der reinen Metalle Co, Zr und Sn mit Orientierung der neu entstehenden Modifikationen zur Ausgangsphase s. **G. Masing** (154).

5. Lamellare orientierte Entmischungen einer Cu-haltigen Phase aus übersättigten Al—Cu-Legierungen // (100) des Wirts (95 % Al; 5 % Cu), die für die Aushärtungseigenschaften dieser Legierung wichtig sind, beschreiben und deuten **Wassermann** und **Weerts** (155a, b), **A. Guinier** (155c) und **Jagodzinski** und **Laves** (155d).

6. Orientierte metallische Entmischungssysteme in der Mineralwelt wurden neuerdings zusammengestellt von **I. v. Vultée** (7) und **P. Ramdohr** (8).

7. Elektrolytisch erzeugte Orientierungen von hexagonalem Cr auf Cu, Ni und Fe machte **W. A. Wood** (156) bekannt.

d) Verwachsungen ionogener und kovalenter Gitter (P—U)

Beispiele dieses Verknüpfungstyps sind spärlich und wegen des häufigen U—P-Übergangscharakters der Bindung in den Kristallen teils umstritten. Als verknüpfende Kräfte kommen einerseits P—U-Hauptvalenzbindungen mit intermediären Elektronenzuständen in Frage, andererseits schwächere Induktionseffekte. P—U-Hauptvalenzbindung wiesen z. B. THIRSK und WHITMORE für eine von ihnen beschriebene Verwachsung von Fe_2O_3 mit MgO nach (s. Beispiel 5); induktive Bindung dürfte am typischsten bei den Verwachsungen PbCl_2 — PbS vorliegen (s. Beispiel 1).

1. Das älteste Beispiel dieser Art verdanken wir **F. BECKE** (32), der im Verlauf von Ätzversuchen am PbS orientierte Abscheidungen von PbCl_2 auf PbS erhielt mit $(012)\text{-PbCl}_2 // (001)\text{-PbS}$ und $[a]\text{-PbCl}_2$ (Nadelachse) $// [110]\text{-}$ und $[1\bar{1}0]\text{-PbS}$. Das ergibt beiderseits rechteckige Netze mit den Seiten $a\text{-PbCl}_2 = 4,53 \text{ \AA} // [110]\text{-PbS} = 4,14 \text{ \AA}$ (gleichnamig besetzt) und $[012]\text{-PbCl}_2 = 2 \times 4,45 \text{ \AA} // [1\bar{1}0]\text{-PbS} = 4,14 \text{ \AA}$ (Toleranz in beiden Fällen $\sim 7\%$). Die Verknüpfung der Partner dürfte in diesem Falle induktiver Natur, also wenig fest sein.

2. Einige weitere Beispiele machte **L. ROYER** in Gestalt der orientierten Abscheidung von Alkalihalogeniden auf PbS und MnS bekannt (Näheres s. B II 1).

3. Den reziproken Fall, die orientierte Abscheidung von PbS auf verschiedenen Flächen von NaCl , studierten **ELLEMAN** und **WILMAN** (132).

4. **M. C. F. BEUKERS** (157) untersuchte die Orientierungsfähigkeit von NaCl auf frischen Spaltflächen, auf polierten und auf gerauhten PbS -Flächen und fand gute Orientierungstendenz in den beiden ersteren Fällen, keine Orientierung in letzteren.

Energetisch läßt sich der Verband PbS — NaCl gemäß B III e 2 auf zweierlei Weise verstehen. Entweder deutet man ihn als Verknüpfung des Ionenpartners mit dem ionogenen Bindungsanteil des PbS , also als Ion—Ion-Verknüpfung, oder man nimmt bei U-Gittern, wie bereits unter B III a vertreten, grundsätzlich Induktionsmöglichkeiten an und erhält Induktionsbindung (vgl. C I d 8).

5. Im Verlauf von Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Oxydgemengen erhielten THIRSK und WHITMORE (122) orientierte Verwachsung von Fe_2O_3 auf $(001)\text{-MgO}$ mit Bildung einer **intermediären Spinnelschicht**! Damit ist also die P—U-Hauptvalenzverknüpfung für diesen Fall sicher erwiesen (s. auch B III f). Dieselben Autoren dampften ferner NiO (fz-kub. Gitter) nach verschiedenen Verfahren auf erhitzten Naturkorund (500°C) auf und erhielten dabei vielfältige Orientierungen und interessante Reaktionsbefunde. Trägerflächen waren $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$, (0001) und irrationale Flächen. Alle Flächen wurden poliert und bei $\sim 1000^\circ$ getempert. Es wurden folgende Orientierungen erhalten (Schichtdicke $\sim 100 \text{ \AA}$; Untersuchung durch Elektroneninterferenzen):

a) Auf $(11\bar{2}0)_{\text{Tr}}$: $(111)\text{-NiO} // (11\bar{2}0)_{\text{Tr}}$; $[11\bar{2}]\text{-NiO} // [001]_{\text{Tr}}$ (beste aller erhaltenen Orientierungen). $(111)\text{-NiO}$ hat ein trigonales Netz; $(11\bar{2}0)_{\text{Tr}}$ hat ein pseudohexagonales aber über zwei Niveaus verteiltes Sauerstoffnetz.

Auf $(10\bar{1}0)_{\text{Tr}}$: Orientierung wie oben. Sie **folgt also nicht der dargebotenen Oberfläche, sondern der affinen Netzebene!** Dieser Befund bestätigt sich allgemein bei Orientierungsversuchen auf **fehlorientierten Trägerebenen**.

β) Auf $(0001)_{\text{Tr}}$: $(111)\text{-NiO} // (0001)_{\text{Tr}}$; $[112]_{\text{G}} // [100]_{\text{Tr}}$. Die verwachsenden Netzebenen sind affin (lineare Abweichung $\sim 5\%$) und weisen analoge Sauerstoffbesetzung auf.

γ) Auf $(10\bar{1}1)_{\text{Tr}}$: $(110)\text{-NiO} // (10\bar{1}1)_{\text{Tr}}$; $[\bar{1}10]\text{-NiO} // \text{Rhomboiderkante } [1\bar{2}1]$.

Sämtliche drei Orientierungen lassen sich am einfachsten als Verwachsungen über O-Simultanebenen verstehen.

Bei Erhitzung der Aufwachsungssysteme auf $> 900^\circ$ gingen alle NiO-Häute in ebenfalls orientierten Ni-Spinell über (a_0 -gefunden = $8,1 \text{ \AA}$). Bei weiterer Erhitzung fand keine erneute Diffusion von NiO mehr statt. Es ist fixiert und läßt sich auch nicht mehr abdampfen. Reaktionskinetisch interessant ist, daß die orientierte Spinellbildung auf $(11\bar{2}0)$ bereits erheblich unterhalb 900° beginnt, so daß alle NiO-Häute auf $(11\bar{2}0)$, je nach Temperatur und Versuchsbedingungen, stets eine mehr oder weniger dicke, zu NiO und dem Träger orientierte, intermediäre Spinellschicht aufweisen. Verf. äußern die Ansicht, daß die Spinellbildung aus Korund und NiO durch Trockenreaktion allgemein über den Orientierungsvorgang verläuft und daß hierbei $(11\bar{2}0)\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine energetisch und diffusionsmäßig besonders bevorzugte Rolle spielt.

Diese ungewöhnliche Reaktionsleichtigkeit zwischen NiO und $(11\bar{2}0)\text{-Korund}$ wird mit dem besonderen Aufbau der Sauerstoffpackung von $(11\bar{2}0)$ in Beziehung gebracht (Näheres s. D III c).

Die Sauerstoffnetze von $(0001)_{\text{Tr}}$ und $(10\bar{1}1)_{\text{Tr}}$ bilden einfache Netzebenen, analog den „vollständigen“ Wachstumsflächen I. N. STRANSKI's. $(11\bar{2}0)_{\text{Tr}}$ bildet hingegen erst eine pseudohexagonale, zu $(111)\text{-NiO}$ affine Gruppierung, wenn man die O-Bausteine zweier Netzebenen heranzieht. Durch diese komplexe O-Packung und dem Sauerstoff des orientiert abgeschiedenen NiO wird dann die O-Packung des Spinells gewissermaßen vorgebildet, so daß der diffusive Metallaustausch Ni—Al innerhalb dieser Packung erleichtert vonstatten gehen kann. NiO und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bilden nach $(11\bar{2}0)$ also eine Komplexkonfiguration, ähnlich wie Harnstoff mit $(111)\text{-NaCl}$ bzw. NH_4Cl mit $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (B II f), während die Verwachsungen von NiO auf (0001) und $(10\bar{1}1)\text{-Korund}$ Verwachsungen nach einfachen Netzebenen gemäß der ROYER'schen Verwachsungsvorstellung sind (Näheres s. D. IIIc).

6. P. RAMDOHR untersuchte die Reaktionsprodukte natürlicher, warmer, wäßriger, schwefelsaurer Salzlauge mit PbS von der Grube CHRISTIAN LEVIN (33) und stellte orientierten Kristallabsatz von PbCl_2 (Cotunnit) und PbSO_4 (Anglesit) fest. Die Orientierungen sind mannigfach und vermutlich zum größten Teil keine aktiven Verwachsungen, sondern irgendwie „vererbt“ (33). Als gesicherte Verwachsung kann die von F. BECKE (s. o.) bereits beschriebene „Diagonalorientierung“ von PbCl_2 angesehen werden. Eine zweite Orientierung mit $\alpha\text{-PbCl}_2 // [100]\text{-PbS}$ (Normalorientierung) könnte nach P. RAMDOHR eine mikro-verzwillingte Diagonalverwachsung sein. Die Anglesit-Orientierungen (ebenfalls eine Diagonal- und eine Normalorientie-

rung) sind möglicherweise ungewöhnliche Pseudomorphosen nach primär orientiertem PbCl_2 (Cotunnit). (Merkwürdigerweise ergibt dieses Verwachsungspaar ganz andere Orientierungen als das sehr verwandte Verwachsungspaar PbBr_2 — KBr (vgl. L. ROYER, C I a 7).)

7. P—U-Hauptvalenzverknüpfung ist ferner anzunehmen für eine gleichfalls von **P. RAMDOHR** (146) beobachtete orientierte Pseudomorphosierung von Eisenglanz nach Wolframit mit (0001)-Eisenglanz // (100)-Wolframit und [a]-Eisenglanz // [c]-Wolframit.

8. Einen Grenzfall der P—U-Verknüpfung bildet **G. M. SCHWAB**'s (140) Orientierung von hex. AgJ (U—P-Übergangsbindung) auf AgBr (vorherrschende Ionenbindung).

9. Da Verwachsungen ionogener Substanzen mit Sb_2S_3 bisher nicht bekannt geworden, aus prinzipiellen Gründen aber wichtig sind, und bei der leichten Orientierbarkeit organischer Dipolsubstanzen auf Sb_2S_3 (75a—d) erwartet werden sollten, stellte **A. NEUHAUS**¹⁹⁾ entsprechende Versuche an. Es ergab sich ohne Trägeranregung gute Orientierung von NH_4Cl und NH_4Br mittels der Sublimationsmethode. Verwachsungsgesetz: $(001)_G$ // $(001)_{\text{Tr}}$; $[100]_G$ // $[b]_{\text{Tr}}$. Das führt auf die folgenden, beiderseits rechtwinkligen Netzausschnitte: $[100]_G = 3,86 \text{ \AA}$ bzw. $4,04 \text{ \AA}$ // $[b]_{\text{Tr}} = 3,83 \text{ \AA}$ und $[010]_G = 3,86 \text{ \AA}$ bzw. $4,04 \text{ \AA}$ // $[a]_{\text{Tr}} = 11,28 = 4 \times 3,75 \text{ \AA}$. Die metrische Analogie ist also vorzüglich, die Gastebene ist gleichnamig besetzt.

Morphologisch täuschte die Gastsubstanz Nadeln mit Nadelrichtung $\sim 45^\circ$ schief zu [a]- und [b]- Sb_2S_3 vor. Betrachtung bei stärkerer Vergrößerung ($300\times$) ergab jedoch, daß die scheinbaren Nadeln aus diagonal aneinandergereihten, unter sich streng parallel gestellten Würfelchen obiger Orientierung bestanden.

Die vorstehende Orientierung ist interessant, weil man Sb_2S_3 wohl kaum jene ausgeprägten ionogenen Bindungsanteile zuschreiben kann wie PbS , so daß im vorstehenden Falle also die Deutung der Verwachsung als Ion—Ion-Bindung nicht gegeben ist. Es liegt mithin eine P—U-Hauptvalenzverknüpfung (vgl. S. 239) oder eine lockere induktive Verknüpfung zwischen einem Ionengitter und einem weichen Gitter mit U-Bindung vor (s. S. 208). Damit sind also orientierte Aufwachsungen extrem ionogener Substanzen auf den folgenden Trägern mit vorherrschender U-Bindung gelungen: Sb_2S_3 ($H = 2$), PbS ($H = 2,5$) und MnS ($H = 3$). Orientierungen auf dem nächst härteren Träger mit U-Bindung, ZnS ($H = 4$), sind bisher nicht bekannt. Ihr Fehlen dürfte im Sinne der Tabelle Fig. 24 zu verstehen sein.

e) Verwachsung ionogener und metallischer Gitter (P—M)

Verknüpfende Kräfte sind hier einerseits Ionen-Kräfte, andererseits durch Induktion in den Metallatomen erzeugte Bildkräfte (Spiegelpole), also COULOMB-Kräfte i. w. S. Die Verbandsfestigkeit wird demgemäß mit der wechselseitigen induzierenden Wirkung und der Induzierbarkeit von Ion bzw. Metall steigen. Die Verwachsung wird in vorstehenden Fällen also durch Kräfte besorgt, die von den Kräften innerhalb der Partner wesentlich verschieden sind.

¹⁹⁾ Bisher nicht veröffentlichte Untersuchungen.

Verwachsungen dieses Typs sind reichlich bekannt und im wesentlichen unter B II e 1 bereits besprochen worden. Beispiele:

1. Das älteste Beispiel verdanken wir SLOAT und MENZIES (70), denen es gelang, NH_4Br und CsCl aus alkoholischer Lösung orientiert auf (001)-Silber zur Abscheidung zu bringen, wobei sie eine ungewöhnlich kleine Toleranzgrenze feststellten (vgl. B II d 1).

2. Auf ganz anderem Wege, nämlich mittels des von SLOAT und MENZIES bereits eingeführten Hochvakuum-Dampfstrahlverfahrens, erzeugten dann BRÜCK und RÜDIGER (79, 80) zahlreiche Orientierungen von Metallen (Cu, Ag, Au, Fe, Ni u. a.) auf verschiedenen Ionenkristallen (NaCl , CaCO_3 , CaF_2 , Glimmer) und untersuchten sie mittels Elektronenbeugung. Mit diesen Versuchen entwickelten sie eine allgemeine Methode zur Erzeugung metallischer Einkristallfolien verschiedenster Orientierung, die seitdem vielfältig angewendet worden ist. Die Ergebnisse sind unter B II e 1 im wesentlichen bereits besprochen worden. Das Schrifttum sei daher nur kurz aufgeführt:

3. FINCH und QUARREL (81a und c): Orientierung von MgO auf Mg (Näheres B III f 1).

4. G. M. SCHWAB (127): Orientierung von AgBr und AgCl auf schmelzgezüchtetem Ag (Näheres B III f 2).

5. H. WILMAN (82b): Orientierung von AgBr und AgCl auf Ag -Folien (Näheres B III f 2).

6. S. SCHIRAI (158): Orientierung von Mo auf (001)- NaCl , desgl. Texturorientierung von Cr auf (001)- NaCl .

7. T. N. RHODIN (133): Orientierung von Al auf verschiedenen künstlichen und natürlichen Flächen von NaCl , LiF und Glimmer (Näheres B III g 2).

8. H. R. THIRSK (159) erzeugte mittels der Hochvakuum-Dampfstrahlmethode eine Anzahl T-abhängiger Orientierungen von Metallen auf Ionenkristallen, und zwar:

a) Ag auf Muscovit $< 200^\circ\text{C}$: 1-dimensionale Orientierung (Textur)

Ag auf Muscovit $> 200^\circ\text{C}$: $(111)_\text{G} // (001)_\text{Tr}$; $[\bar{1}10]_\text{G} // [100]_\text{Tr}$ und $[010]_\text{Tr}$; das ergibt also 2×2 Stellungen

Ag auf Muscovit $250\text{--}300^\circ\text{C}$: $(100)_\text{G} // (001)_\text{Tr}$; $[100]_\text{G} // [100]_\text{Tr}$ bzw. $[010]_\text{Tr}$

Ag auf (111)- KCl ($200\text{--}300^\circ$): Orientierung wie bei Glimmer gleicher Temperatur.

β) Ag auf (10 $\bar{1}$ 1)- CaCO_3 : Orientierung analog Rüdiger (80); komplizierte Zwillingsbildung des Gastes.

γ) Fe auf (001)-Glimmer }
 Fe auf (111)- KCl } nur 1-dimensionale Orientierung ab 200°C . (Textur)

δ) Pt auf (100)- KCl : $> 250^\circ$ kantenparallele Aufwachsung und Orientierung.

ϵ) Ag auf (100)- MgO :
 $> 400^\circ$ bis Rotglut: gute achsenparallele Orientierung ($a\text{-Ag} = 4,08 \text{ \AA}$; $a\text{-MgO} = 4,20 \text{ \AA}$). Außerdem 1-dimensionale Orientierung nach $(211)_\text{G}$ und $(111)_\text{G}$; Ag zeigt Neigung zu Zwillingsbildung.

Ni auf (100)- MgO : Ab 500°C 1-dimensionale Orientierung mit $(100)_\text{G} // (100)_\text{Tr}$. (Textur)

9. Weitere gelegentliche Orientierungen von Metallen auf Ionenkristallen (s. ANDRASHENKO, TYAPKINA und DUNKOV) (160a) und K. FRAUENFELDER (160b).

10. Beispiele für die umgekehrte Orientierung, die Abscheidung von ionogenen Substanzen auf Metallen lieferte **G. W. JOHNSON** (86a und b). Ergebnisse: α) Eine einkristalline Ag-Folie, nach BRÜCK's Verfahren auf (100)-NaCl als Träger erzeugt, wurde nach Fortlösen des letzteren in gesättigte NaCl-Lösung getaucht. Nach Herausnahme der Folie aus der Lösung und Trocknung wurden NaCl-Kristallite folgender Orientierung beobachtet: (001)-NaCl // (001)-Ag und [110]-NaCl // [100]-Ag (Näheres s. B II e). β) Reinstes Ag wurde zwecks Kornvergrößerung bei 700° getempert, elektropoliert, leicht angeätzt und ebenfalls mit gesättigter NaCl-Lösung behandelt. Es bildete sich auf einzelnen Körnern mehr oder weniger gute Orientierung aus, andere wiesen regellosen Absatz auf. Hierbei gingen schärfste Orientierung und größte Kristallitzahl parallel! Die am besten orientierende Trägerebene induziert also auch am meisten Keime. Das entspricht Ergebnissen von FINCH und SUN (81e), nach denen die Haftfestigkeit fremdmetallischer Deckschichten auf gitteranalogen Trägermetallen größer war als auf gitterfremden. γ) Auf Ag-Einkristallhäuten nach (111) (erzeugt durch Aufdampfen auf (001)-Glimmer) setzt sich NaCl mit (111) und azimuthaler Orientierung ab, obwohl es aus Lösung auf (001)-Glimmer nicht orientiert (wohl aber nach der Sublimationsmethode).

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse wird die orientierte Kristallabscheidung als einfaches Mittel für Orientierungsnachweise empfohlen (vgl. jedoch S. 168).

11. Orientierte Abscheidung von Ag auf verschiedenen Steinsalznetzebenen (100), (110) u. (111) studierten **L. BRU** und **M. K. GHARPUREY** (161). Ag auf (111) war, wie von (100) bereits bekannt (84), mehrfach verzwilligt, die Gastschichten auf (110) zeigten „rotational slip“.

12. Zur Klärung des Photoprozesses untersuchten **CHESTER R. BERRY** und **D. W. PASHLEY** (162a—d) folgende Orientierungsprozesse:

α) Silber aufgedampft auf (100)-AgBr: keine bzw. Textur-Orientierung mit (111)-Ag // Trägerebene.

β) Ag-Kerne beim Photoprozeß gebildet im AgBr: gute Orientierung, und zwar (110)-Ag // (110)-AgBr; [110]-Ag (5,71 Å) // [100]-AgBr (5,77 Å) und $2 \times [100]_{\text{Ag}}$ (8,16 Å) // [110]-AgBr (8,08 Å). Die metrische Analogie ist also vorzüglich. Es liegt das bekannte Diagonalverwachsungsgesetz $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Br}$ (1) vor.

f) Verwachsung kovalenter und metallischer Gitter (U — M)

Seltener als die Orientierungen von Metallen mit ionogenen Partnern sind jene mit kovalenten Partnern. Die bekanntgewordenen Beispiele sind im wesentlichen unter B III f (Oxydhäute, Halogenidhäute, Sulfidhäute)

und B III g bereits genannt und behandelt worden. Im folgenden sei daher nur das Schrifttum verzeichnet:

1. Cu—Cu₂O; Natürliche und künstliche Entstehung (20, 2, 79, 85, 108—114).
2. Al—Al₂O₃; Thermisch und elektrolytisch erzeugt (115—120, 163).
3. Zn—ZnO (81a, c; 109; 119; 163).
4. Ag—Ag₂O (124).
5. Pd—PdO (111).
6. Fe—FeO—Fe₃O₄ (89, 122, 123).
7. Cu—Cu₂S (126).
8. Ag—ZnS, PbS, FeS₂, Sb₂S₃ (130d).
9. Ag, Cu, Ni, Fe—PbS (128).
10. Ag—AgJ (82b, 127, 162 a und b).
11. Cu—CuCl, CuBr, CuJ (126, 127, 82b).

II. Nebenvalenz — Nebenvalenz-Verknüpfungen

a) Verwachsung zweier Gitter über Richtkräfte (p — p)

1. Anorganische Dipolgitter unter sich

Ein sicheres Beispiel für orientierte Verwachsung zweier anorganischer Gitter mit Dipol—Dipol-Verknüpfung kann nicht angegeben werden. Mit einiger Wahrscheinlichkeit ist jedoch die von P. GAUBERT (35) bekanntgemachte Orientierung von BaCl₂ · 2 H₂O mit verschiedenen Uranglimmern (Autunit, Torbernit, Uranocircit) hier einzureihen (Näheres s. B III e 1).

2. Organische Dipolgitter unter sich

Im Gegensatz zur vorstehenden Verknüpfungsgruppe sind Orientierungen organischer Dipolstoffe miteinander in großer Zahl bekannt und können fast beliebig vermehrt werden. Die wesentlichen Ergebnisse wurden unter B III b 1 bereits diskutiert und eine größere Zahl von Beispielen aufgeführt. Eine Einzel-Registrierung aller bekanntgewordenen Fälle erscheint sinnlos, zumal in den meisten der nicht genauer besprochenen Fälle keinerlei oder fast keinerlei Verwachsungsangaben gemacht wurden. Statt dessen sei das diesbezügliche Schrifttum angeführt:

1. O. LEHMANN (30a—d).
2. P. GAUBERT (45c, 59).
3. A. JOHNSEN (9).
4. TAMMANN und LAAS (46).
5. A. NEUHAUS (47b, 47f, 6b, 95a, 95b).
6. I. WILLEMS (94b, d, e).
7. M. BRANDSTÄTTER (96a und b).

3. Anorganische und organische Dipolgitter

Auch diese Gruppe zählt bisher nur wenige Beispiele. Die folgenden machte I. WILLEMS bekannt (94a): Gips—Urotropin, α -Hydrochinon, p-Aminobenzoesäure, Pentachlorphenol. Trägerfläche ist stets die von den

voluminösen H_2O -Dipolen besetzte Spaltfläche (010)-Gips. Für Urotropin, α -Hydrochinon und Pentachlorphenol gilt im Aufwachsungsverband mit ziemlicher Sicherheit, daß eine Dipolrichtung $\pm \perp$ auf der Trägerebene steht und daß diese Dipole im Gastgitter kurze Perioden besetzen. Diese Voraussetzungen finden sich besonders gern bei \pm parallelkettig bzw. \pm parallel-schichtig im Gitter angeordneten organischen Molekülen (linearer und planarer Verwachsungstypus (61a)). Die ebenfalls von I. WILLEMS (94b) mitgeteilte Verwachsung Talk—Bernsteinsäure (ohne nähere Angaben) bedarf wohl noch der besseren Sicherung (vgl. B III e 4).

Ein weiteres Beispiel machte **L. ROYER** bekannt in Gestalt der Orientierung von Anthrachinon auf (001)-Bruzit — $\text{Mg}(\text{OH}_2)$, (143f).

b) Verwachsung zweier Gitter über unpolare Nebenvaleanzkräfte ($u-u$)

Wiederum sind die Untergruppen anorganisch-anorganisch, anorganisch-organisch und organisch-organisch zu unterscheiden. Orientierungsbefunde der ersten 2 Untergruppen sind mir bisher nicht bekanntgeworden. Beispiele für Orientierungen zweier organischer Partner ohne Dipolgruppen wurden von KRISHNAN und SESHAN (164; desgl. 4b S. 293), HARTLEY und THOMAS (36), I. WILLEMS (94g) und M. BRANDSTÄTTER (96) bekanntgemacht:

a) Naphthalen mit Chrysen und Anthracen (164).

Hexaäthylbenzol auf Anthracen und Phenanthren, desgl. Anthracen auf Phenanthren, C_6Cl_6 auf Anthracen u. a. (94g).

β) Hierher gehören ferner die von HARTLEY und THOMAS, sowie die meisten der von I. WILLEMS und M. BRANDSTÄTTER bekanntgemachten Verwachsungen zwischen organischen MV mit Kohlenwasserstoff-Komponente und dieser Kohlenwasserstoff-Komponente, z. B.:

MV Triphenylmethan-Anilin bzw. -Thiophen auf Triphenylmethan (36)

MV Phenanthren/Perchlorindon auf (001)-Phenanthren (94d)

MV Anthracen/Chloranil auf (001)-Anthracen (94d)

MV Azenaphten/Pikrinsäure auf Azenaphten (96)

MV Anthracen/Pikrinsäure auf Anthracen (96). (Näheres s. B III b 2, S. 188/9.)

(Über die Deutung des Systems Anthracen—Chloranil u. a. s. B III b 2 β).

c) Verwachsung durch Dipol-Induktionsverknüpfung (i_p)

Da Verwachsungen zweier anorganischer Partner dieses Typs bzw. eines anorganischen mit einem organischen Partner nicht bekannt zu sein scheinen, wurden von A. NEUHAUS u. Mitarb. diesbezügliche Versuche mit Gips und Rohrzucker als Träger ausgeführt²⁰⁾. Hierbei wurden mit Hilfe des Sublimationsverfahrens (75a, 95b) u. a. folgende Orientierungen erzielt:

1. HgCl_2 (rhb.) auf (010)-Gips.
2. HgCl_2 (rhb.) auf (100)-Rohrzucker.
3. C_6Cl_6 (mkl.) auf (010)-Gips.
4. Als Beispiel für die Orientierung zweier organischer Partner sei die gut untersuchte Verwachsung von C_6Cl_6 auf (100)-Rohrzucker genannt (Näheres vgl. B III b 2).

²⁰⁾ Bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

III. Hauptvalenz — Nebenvalenz-Verwachsungen

a) Ion—Dipol-Verknüpfung (P-p und p-P)

Es sind zahlreiche Beispiele bekannt (vgl. B III c 1). Ältester Vertreter ist die schon von BARKER (1909) bekanntgemachte Orientierung von Hydrochinon auf Calcit (29). Typische und gut geklärte Beispiele sind:

1. Anorganischer Dipolpartner: Alkalihalogenuide auf (001)-Hydrargillit (59d).
2. Organischer Dipolpartner: Alizarin auf (001)-NaCl bzw. (001)-Glimmer (dazu Abb. 2 und 3, sowie Fig. 19).

Allgemeine Besprechung und weitere organische Beispiele (dazu Abb. 4) s. B III c 1, weitere anorganische Beispiele B III e 2. Schrifttum: 29, 59, 47e, 61a, 75a—d, 93a—d, 94a—b, 95, 97.

b) Ion-Induktionsverknüpfung (ip)

Vertreter sind spärlich. Typische Beispiele:

1. Organische Partner: C_6Cl_6 , $C_6Cl_5CH_3$ und C_6Cl_5-H auf (001)-NaCl (75c); $C_6(C_2H_5)_6$ auf (001)-NaCl (94f).
2. Anorganische Partner: As_4O_6 und Sb_4O_6 auf (001)-Glimmer (106); $CdCl_2$ (hex) auf (001)-Glimmer (136); HgJ_2 (gelbe Mod.) (rhb.) auf (001)-Glimmer²¹⁾. (Näheres s. B III c 2.)

c) Kovalente Gitter — Dipolgitter (U — p)

Beispiele sind spärlich. Wegen des Härteeinflusses auf die Orientierung (95b) treten vorerst nur die weicheren U-Gitter S (rhb), Sb_2S_3 , PbS und ZnS als Träger auf. Beispiele:

1. Thioharnstoff auf (110)-ZnS (59d, 75c, 61b) (dazu Abb. 5 und 6).
2. Alizarin u. v. a. Anthrazenabkömmlinge auf (001)- Sb_2S_3 , (001)-PbS und (110)-ZnS (75a—d) (dazu Abb. 7 und Fig. 21—22).
3. C_6Br_5OH , $C_6Cl_5NH_2$ auf (110)-ZnS (75c).
4. α -Oxy- und -Aminoanthrachinon u. a. org. Substanzen auf (001)-Schwefel (rhb.)²²⁾.

d) Kovalente Gitter — unpolare Nebenvalenzgitter (U — u)

Als Wechselwirkungskräfte kommen hier im allgemeinen nur schwache induzierte Momente mit zusätzlichen Dispersionskräften in Frage. Beispiele sind spärlich:

1. As_2O_3 auf As (U—U mit Übergang zu u—U). (Näheres s. B III e 3.)
2. C_6Cl_6 und $C_6Cl_5CH_3$ auf (001)- Sb_2S_3 (75c).
3. C_6Cl_6 und $C_6Cl_5CH_3$ auf (110)-ZnS (94h). (Näheres s. B III c 4.)
4. C_6Cl_6 auf (001)-Schwefel (rhb. Mod.)²²⁾.

e) Dipol—Metall-Verknüpfung (i_M)

Die Verknüpfung wird bewirkt durch Wechselinduktion der Dipole des Dipolpartners auf die Metallatome (Bildpole) und umgekehrt. Das ergibt

²¹⁾ Bisher unveröffentlichte Ergebnisse d. Verf.

²²⁾ Unveröff. Ergebnisse des Verf.

COULOMB-Verknüpfung i. w. S. Vertreter sind vorläufig noch mäßig reichlich, aber leicht vermehrbar. Sie dürfen insbesondere als Modelle für die Metallverlackung Interesse beanspruchen. Beispiele:

1. Anthrachinon auf (0001)-Sb (94d).
2. Alizarin u. a. Anthrazenabkömmlinge auf (001)-Ag und (111)-Ag; dazu Abb. 8 (75e, 87b).
3. Chloranil und Bromanil auf (001)-Ag (75e, 61a).
4. $C_6Cl_5NH_2$, C_6Cl_5OH (instab. Mod.), C_6Br_5OH auf (001)-Ag (75e). C_6Cl_5OH (stab. Mod.) auf (001)-Cu (75e).
Bernsteinsäure-Anhydrid und Maleinsäureanhydrid auf (001)-Ag (Näheres s. B III d).

f) Metallgitter — unpolare Nebenvalenzgitter (M — u)

Einziges Beispiel: Ag auf (0001)- MoS_2 mit (111)_{Ag} // (0001)- MoS_2 ; $[10\bar{1}0]$ - MoS_2 // $[110]$ _{Ag} (Hochvakuum-Aufdampfungsverfahren (130d)).

D. Allgemeine Ergebnisse und Erkenntnisse

Wie die Kapitel A—C gezeigt haben dürften, gibt es orientierte Verwachsungen zwischen Vertretern der verschiedensten Stoffgruppen (anorganisch, organisch, metallisch), Bindungsarten und Kristallsymmetrien. Die orientierte Substanzabscheidung bzw. Kristallverwachsung ist also eine ganz allgemeine Erscheinung und grundsätzlich unabhängig vom Chemismus. Sie ist dennoch streng strukturspezifisch und von der ungerichteten Adsorption wohl zu trennen.

I. Makrokristallographie der Partner

a) Morphologie und Symmetrie

Wachstumshabitus: Soweit die Abscheidungen makroskopisch bis mikroskopisch und damit morphologischer Betrachtung zugänglich sind, zeigten sich, abgesehen von einer allgemeinen Tendenz zur Verkümmern der dritten Dimension, keine groben Habitus-Unterschiede der orientiert abgeschiedenen Kristallite gegenüber Abscheidungen auf isotropen Trägererebenen. Kubische Gastkristalle bildeten auf Trägerflächen mit quadratischer bzw. pseudoquadratischer Symmetrie meist recht regelmäßige Quadrate (s. Abb. 9), auf hexagonal-trigonalen bzw. pseudo-trigonalen Trägerflächen recht ideal gleichseitige Dreiecke (Abb. 1). Morphologisch nicht isometrische Gastkristalle bildeten im Aufwachsungsverband ganz analoge habituelle Übergänge wie auf isotropen Trägern: Quadrat \rightarrow Rechteck \rightarrow Lineal \rightarrow Nadel bzw. regelmäßiges Sechseck \rightarrow gestrecktes Sechseck \rightarrow Lineal \rightarrow Nadel. Der außerordentlich häufige Nadelhabitus der Gastkristallite (s. Abb. 2, 3, 4, 5, 7, 8, sowie 61a) ist also durchaus nichts Besonderes gegenüber der Abscheidung auf isotropen Trägern. Orientierte Abscheidungen scheinen auch keine sonderlich stärkere Tendenz zu extrem nadliger Aus-

bildung zu besitzen als nicht orientierte, analoge Versuchsbedingungen selbstverständlich vorausgesetzt. Bezeichnend ist jedoch die Einförmigkeit der Lagen der orientierten Gastkristallite auf der Trägerebene. Sie bilden entweder nahe ideal quadratische oder rhombusförmige oder regelmäßig 3- bzw. 6seitige Schnitte oder besitzen Lineal- bis Nadelhabitus mit Nadelachse sehr genau parallel zur Trägerebene. In einigen wenigen Fällen (Harnstoff auf NH_4Cl und NaCl ; Thioharnstoff auf ZnS ; ZnO auf ZnS) stand die Nadelachse jedoch auch senkrecht bzw. stark schief auf der Trägerebene (Abb. 6 und Fig. 9). Diese Einförmigkeit der Kristallitlagen orientierter Abscheidungen im Gegensatz zu der großen Mannigfaltigkeit bei Kristallabscheidungen auf isotropen Trägern bedeutet natürlich, daß die orientiert aufgewachsenen Kristallite relativ wenige Flächen als Verwachsungselemente bevorzugen. Diese letzteren Flächen und Richtungen und die mit ihnen korrespondierenden Gitterelemente der Trägerfläche bestimmen also die Auswahl der ersten Netzebene und den Habitus der Gastkristallite. Das ergibt, je nach Gitteranalogie von Träger und Gast, drei Habitusgruppen orientiert abgeschiedener Kristallite:

Vollständige 2-dimensionale Gitteranalogien, also zwei gleichwertige oder nahe gleichwertige, niedrig-indizierte, affine Gitterrichtungen unter Winkeln von beiderseits 60° , 90° und 120° dürften im allgemeinen zu isometrischem Habitus der Gastkristallite führen, also zu trigonalen, hexagonalen, quadratischen und pseudoquadratisch-rektangulären Schnitten. Als Beispiele seien die Orientierungen von (001)- NaCl und (110)- KCl auf (001)-Orthoklas herangezogen. Erstere Orientierung hat starke Tendenz zu Bildung zahlreicher kleiner quadratischer Einzelkriställchen (Abb. 9), teils weil seine Hauptwachstumsketten, die zwei gleichwertigen [100]-Richtungen, nur sehr weiträumige Impfanstöße von den affinen Trägerketten erhalten (s. Fig. 25), letztere Orientierung neigt stark zur Ausbildung von homogenen Einkristallhäuten (s. Abb. 10), offenbar weil sowohl seine Hauptwachstumsrichtung, die [100]-Kette (s. Riefung der Abb. 10), wie auch die Nebenperiode kurzperiodische Impfhilfen von der Unterlage erhalten (vgl. die Fig. 26 und 27). Die jeweils affinen Gitterperioden sind in diesem Falle also bestens und kurzperiodisch „in Phase“.

1- bis 2-dimensionale Gitteranalogien, also eine Hauptperiode der Verwachsung (Hauptbindungsrichtung nach P. NIGGLI) und eine Nebenperiode mit geringerem Affinitätsgrad und größerer Toleranzbeanspruchung dürften allgemein zu säulig-linealförmig-nadligem Habitus führen. Beispiele sind außerordentlich zahlreich (vgl. Tab. 2, 9, 12, sowie die Abb. 2, 3, 4, 7).

1-dimensionale Gitteranalogien dürften stets zur Bevorzugung dieser Gitterrichtung führen, auch wenn die Gastsubstanz an sich isometrische Formen verlangen würde. Doch ist auch hier der Grad der Beeinflussung des reinen Eigenwachstums durch die Impfeinflüsse des Trägers vom wechselnden Affinitätsgrad der verwachsungsbeherrschenden Gitterrichtungen abhängig und im einzelnen stark verschieden.

Tracht: Die Frage nach einem möglichen Einfluß des Orientierungsvorganges auf die Tracht der sich absetzenden Kristallite ist frühzeitig

gestellt und mehrfach behandelt worden. Nach P. GAUBERT (45) stehen orientierte Kristallabscheidung und Trachtbeeinflussung generell in kausaler Beziehung zueinander. Im gleichen Sinne nahmen auch alle Bearbeiter von FRANKENHEIM (11) bis MÜGGE (20) für die auf Glimmer orientiert abgeschiedenen KJ-Kristallite (111)-Tracht an, also Änderung der in wässriger Lösung an sich stabilen (100)-Form infolge des Orientierungsvorganges. G. WULFF (23), A. JOHNSEN (24) und L. ROYER (1) zeigten jedoch bald, daß dieser Schluß irrig ist und daß die abgeschiedenen KJ-Kristallite lediglich stark tafelig nach (111) verzerrte Würfelchen sind. Zur Prüfung der GAUBERT'schen These suchten SLOAT und MENZIES (70) nach orientierten Abscheidungen von Harnstoff auf (111)-NaCl. Weil alle Versuche negativ verliefen, glaubten sie die GAUBERT'sche These ablehnen zu müssen. Spätere diesbezügliche Versuche von C. W. BUNN (57) führten (mit Hilfe eines anderen Abscheidungsverfahrens) jedoch zu einem vollen Erfolg. Seine Untersuchungen förderten jedoch noch weitere Orientierungen zutage und zwar von Harnstoff auf (100)-NH₄Cl, (100)-NH₄Br und (100)-NaCl, denen keine Trachtenänderungen parallel gehen (Näheres s. S. 160/3 ds. Arbeit). Orientierungsphänomene können hiernach also allenfalls notwendige, keinesfalls aber hinreichende Bedingung für Trachtbeeinflussung sein. Welchen Bedingungen müssen Orientierungspartner also genügen, damit Trachtänderungen möglich werden? BUNN weist* darauf hin, daß die Orientierung von Harnstoff auf (111)-NaCl eine weit dichtere Packung und einen festeren Adsorptionsverband eingeht, als jene auf (100)-NaCl. Dies scheint in der Tat ein wichtiger Unterschied zu sein. Die Verwachsung auf (100)-NaCl erfolgt über eine einfache (vollständige) Netzebene des Trägers, wie des Gastes, die Verwachsung auf (111)-NaCl hingegen über beiderseits „unvollständige“ Netzebenen, also beiderseits unter Beteiligung mehrerer Netzebenen bzw. unter Herausbildung einer Komplexkonfiguration zwischen Träger- und Gastbausteinchen in der Kontaktebene. Nennen wir die Verwachsung auf (100) demgemäß kurz eine einfache oder ROYER-Verwachsung und die Orientierung auf (111) eine komplexe Verwachsung (Näheres s. D III c), so läßt sich allgemeiner zeigen, daß nur solche Partner, die dem letzteren Verwachsungstyp angehören, Trachtänderungen in Richtung auf die Form, die der Verwachsungsebene des Gastes entspricht, erwarten lassen, das sind aber jene Partner, die bereits in Schmelze oder Lösung Tendenz zu deutlicher Komplex- bzw. Assoziatbildung aufweisen (2, 47). Doch sei nachdrücklich betont, daß Trachtbeeinflussung auch nach einem ganz anderen Mechanismus zustandekommen kann (47), daß die Kausalbeziehung zwischen Komplexverwachsung und Trachtbeeinflussung also nicht umkehrbar ist. (Näheres soll in einer besonderen Arbeit folgen).

Kürzlich berichtet nun L. ROYER (143a und b), daß NaCl und KBr sich auf (10 $\bar{1}$ 1)-CaCO₃ orientiert abscheiden, und zwar stets über (100), auch wenn in der freien Lösung ausschließlich reine Oktaeder (infolge Zusatz von Lösungsgenossen) entstehen. L. ROYER gibt keine Erklärung für diesen Befund. Dies Ergebnis erscheint nun keineswegs überraschend, denn nur die Begrenzungs-elemente der Gastkristallite, die im ungehemmten Kontakt mit der freien Lösung, und damit des Lösungsgenossen, stehen, unterliegen dem trachtändernden Einfluß. Für die Aufwachsungsfläche des Gastes gilt

dies aber nicht. Sie entsteht im molekularen Feld der induzierenden Träger-ebene und ist somit durch diese bestimmt. Der Lösungsgenosse kann die Bildungsleichtigkeit der induzierten Gastebene vielleicht beeinflussen, ihre Bildung und damit den Orientierungserfolg möglicherweise sogar verhindern, er kann aber keine Änderung der Metrik d. h. der Natur der Aufwachsungsebene hervorrufen. Dieser Schluß folgt eigentlich schon aus dem weiter oben besprochenen Verwachsungsverfall KJ-Glimmer, bei dem ausdrücklich (100)-Tracht bei Aufwachsung nach der (111)-Ebene nachgewiesen worden ist. Entsprechendes zeigen die Ergebnisse von HOCART-MATHIEU-SICAUD (s. S. 234), nach denen Orientierung und Trachtbeeinflussung ebenfalls wenig Beziehung zueinander zeigen (s. BII d). Weitere Studien über die Beziehungen zwischen Trachtänderung und Orientierungsprozeß wären sehr erwünscht. Sie dürften aber in mehrfacher Hinsicht schwieriger sein, als entsprechende Untersuchungen an nicht aufgewachsenen Kristalliten. Die Kristallisate bleiben infolge der zahlreichen und allgemein dicht verteilten Impfstellen der Trägerflächen im allgemeinen klein und pflegen selbst bei gelungener Züchtung größerer Individuen infolge des festen Verwachsungskontaktes weit stärker taflig verzerrt und damit schwerer vermeßbar zu sein als nicht aufgewachsene größere Mikropräparate. Zu diesen Erschwerungen kommt ferner der meist anisotrope Charakter der Trägerfläche, der die Anwendung polarisationsoptischer Mikromethoden oft genug völlig unmöglich macht.

Symmetrie: Lagen und Lagenmannigfaltigkeit der Gastkristallite auf der Trägerebene sind naturgemäß dem Symmetrieprinzip unterworfen. Danach sollten Flächensymmetrie der Trägerebene (165), Flächensymmetrie der korrespondierenden Gastebene und Lagenmannigfaltigkeit der Gastkristallite in fester Beziehung zueinander stehen, derart, daß bei gegebener Flächensymmetrie des Trägers, Flächensymmetrie und Lagenmannigfaltigkeit des Gastes einander reziprok gehen. Die Lagenmannigfaltigkeit wäre ein Minimum, also $= 1$, wenn z. B. KCl achsenparallel auf (001)-NaCl (gleiche Symmetrie der korrespondierenden Netzebenen) aufwächst, sie sollte ein Maximum, also $= 8$ sein, wenn z. B. ein trikliner Gastkristall (Flächensymmetrie C_1 für alle Flächen) sich auf (001)-NaCl (Flächensymmetrie C_{4v}) abscheidet. Diese strenge Forderung wird jedoch vielfach durch Pseudosymmetrien beider verwachsenden Flächen durchbrochen. So erscheinen die drei Gitterrichtungen [100], [110] und $[1\bar{1}0]$ von (001)-Glimmer beim Aufwachsungstest im allgemeinen gleichwertig (vgl. Abb. 1, 3 und 8), doch lassen sich auch experimentelle Bedingungen finden, bei denen sich entweder [100] oder [110] und $[1\bar{1}0]$ gesondert verhalten (vgl. B III c S. 193). Entsprechendes gilt für (001)-Orthoklas ($a = 8,5 \text{ \AA}$; $b = 12,6 \text{ \AA}$) das sich gegenüber Alkalihalogeniden wie eine quadratische Fläche verhält, offenbar, weil seine Netzebenen-Besetzung als quasi-quadratisches K^+ -Netz mit vakanten Gitterpunkten aufgefaßt werden kann (vgl. Figg. 25 und 28). In noch höherem Maße als bei den Ätzerscheinungen zeigt sich überdies, daß die volle Lagenmannigfaltigkeit offenbar nur unter ganz besonderen Bedingungen verwirklicht wird. So ist unter den vielen Aufwachsungen auf (001)-NaCl bisher kein Fall mit 8 gleichwertigen Stellungen, also allgemeinsten Lage bekannt und

selbst 4fache Lagenmannigfaltigkeit ist nur in einem Falle beschrieben worden (1,4 Dioxynaphthalin auf (001)-KCl (Näheres s. 61 a S. 28)), obwohl monokline Gastkristalle bereits in größerer Anzahl für Verwachsungen herangezogen worden sind (vgl. Tab. 9, 10 und 13). Die sich absetzenden Gastkristalle bevorzugen offensichtlich rektanguläre (oder höher symmetrische) Flächen als Verwachsungsflächen.

So verwachsen die monoklinen Kristallgitter im allgemeinen über eine Fläche aus der b-Zone (vgl. Tab. 9, 10, 13) und in den wenigen Fällen, in denen Verwachsung über (010) monokliner Kristallarten bzw. Verwachsung mit einer triklinen Kristallart festgestellt wurde, war die Verwachsungsebene ausgesprochen pseudorektangulär, z. B. $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\angle \beta = 91^\circ 5'$ (s. S. 144); Anthrachinon mit $\angle \beta$ rd. 90° (94); Phthalsäure (mkl.) und Methylrot (tkl.) mit den korrespondierenden Winkeln 89° bzw. $89\frac{1}{2}^\circ$ (s. S. 177 Tab. 7). Es scheint also, als ob die verwachsenden Kristalle Winkeldiskrepanzen der affinen Ebenen mehr scheuen als lineare Abweichungen. Als scheinbares Gegenbeispiel, also als Verwachsung schiefwinkliger Partner mit allerdings sehr kleinen Winkeldiskrepanzen, sei die klassische und viel bearbeitete Aufwachsung von NaNO_3 auf (10 $\bar{1}$ 1)- CaCO_3 genannt (11, 22, 25, 26, 27, 28, 1, 4a, 138, 166). Hierbei wurden mehrere Zuordnungsmöglichkeiten der Gastkristallite zur Trägerebene gefunden. FRANKENHEIM gibt an, daß NaNO_3 auf (10 $\bar{1}$ 1)- CaCO_3 eine ganze Anzahl von Stellungen einnehmen könne (11). SENARMONT fand, daß die beiderseitigen (10 $\bar{1}$ 1)-Flächen unter Parallellagerung der kurzen Flächendiagonalen verwachsen (25). JOHNSEN (49), desgl. H. SEIFERT (4a S. 335) geben das folgende Orientierungsgesetz an: $(100)_G // (100)_{\text{Tr}}$; $[010]_G // [010]_{\text{Tr}}$. Da nach letzterem Gesetz je eine Rhomboederkante von Träger und Gast koinzidieren, ergaben sich (bei undeformiert gedachter Gastebene) wegen der Abweichung der Rhomboederwinkel von Träger und Gast (47°) 2 zur kurzen Rhombusdiagonalen der Trägerfläche symmetrische Stellungen. Das ist eine Orientierung, die scheinbar die Symmetrieforderung verletzt (4a), denn die Gastkristallite scheiden sich nicht entsprechend der morphologischen Flächensymmetrie ihrer Aufwachsungsebene ab, sondern die dicht besetzten Rhomboederkanten bestimmen die Orientierung und bedingen eine weniger hochsymmetrische Einzellage, als man nach der morphologischen Flächensymmetrie des Gastes erwarten sollte. Diese geringere Symmetrie der Einzellage wird aber durch höhere Lagenmannigfaltigkeit kompensiert, so daß von einer Symmetriegleichgültigkeit der Orientierung keine Rede sein kann (4a). Wie erklärt sich nun diese scheinbare Anomalie der Abscheidungssymmetrie? Betrachten wir die Periodenlängen als rohes Maß ihrer Verknüpfungskräfte und nehmen wir in Übereinstimmung mit P. NIGGLI (165), H. SEIFERT (4a und b) und W. KLEBER (167) und gemäß DI und B III g die dichtest besetzten Gitterketten als impfeinleitende und impf- und wachstumsbestimmende Bauelemente an, so ergäbe sich als 1. Impf- und Wachstumsschritt die Bildung orientierter [100]-Ketten des Gastes auf der Trägerebene. Erst der 2. Impf- und Wachstumsschritt würde diese Ketten seitlich zur Ebene verknüpfen bzw. ergänzen. Um hierbei zu einer symmetrischen Flächenlage auf der Trägerebene zu gelangen, müßten

sich alle Kettenstücke des Gastes um einen mittleren Kettenbaustein als Drehpunkt 47' aus der Kettenlangachse und entgegen dem Trägerfeld herausdrehen, ein Vorgang, der insbesondere bei Ketten hoher Bindungsfestigkeit energetisch kaum vorstellbar ist (steigendes Drehmoment mit der Kettenlänge). Die Kette müßte erst wieder in kleinste Teile zerlegt werden, die sich dann einzeln drehen könnten und damit einen Mosaikbau aus parallel versetzten Kettenbruchstücken ergäben. Soweit die Versuchsbedingungen also ausgeprägtes Kettenwachstum nach [100] hervorrufen, dürften die Ketten auch die Orientierung bestimmen. Doch wäre es sehr wohl denkbar, den Aufwuchsprozeß so zu leiten, daß die Bildung längerer Ketten gehemmt wird, womit auch andere Orientierungsbefunde verständlich würden (11, 25).

Die $(10\bar{1}1)$ -Fläche rhomboedrischer Kristalle kann wachstumsmechanisch also auf zwei Arten reagieren, als schiefwinklige Netzebene gegenüber einem schiefwinkligen Partnernetz, und als rektanguläre gegenüber einem rektangulären Partnernetz (z. B. KBr auf $(10\bar{1}1)$ -Calcit). Im ersteren Falle wird die Verwachsung i. allg. von einem wachstumsbeherrschenden und affinem Träger-Gast-Periodenpaar bestimmt (1-dimensionale Gitteranalogie), im letzteren von 2 affinen Periodenpaaren, die aufeinander senkrecht stehen.

Nach der Aufwachsungssymmetrie kann man die orientierten Verwachsungen hiernach in 2 Gruppen einteilen:

a) Hexagonale, trigonale, quadratische, pseudoquadratische, rektanguläre und pseudorektanguläre Verwachsungsnetze mit vollständigen 2-dimensionalen oder 1- bis 2-dimensionalen Gitteranalogien: Sie dürften im allgemeinen gemäß der wahren Symmetrie der Aufwachsungsebene des Gastes mit dem Träger verwachsen. Beispiele sind außerordentlich zahlreich (etwa Tab. 2, 9, 10).

β) Beliebig schiefwinklige und eindimensional-affine Verwachsungsnetze, zu denen also, je nach Partner, auch z. B. $(10\bar{1}1)$ -Calcit usw. gehören kann. Die Orientierung der Gastkristallite wird jetzt bestimmt durch eine ausgeprägte, affine Gitterrichtung. Die Abscheidungssymmetrie des einzelnen Gastkristalliten dürfte i. allg. geringer sein als die Symmetrie der aufwachsenden Gastnetzebene, bei entsprechender Erhöhung der Lagemannigfaltigkeit. Beispiele sind sehr selten. Hierher gehören die Verwachsungen zweier Rhombusflächen rhomboedrischer Kristalle, Verwachsungen mit (010) -Flächen monokliner Kristalle bzw. mit beliebigen Flächen trikliner Kristalle. Nur in den wohl sehr seltenen Fällen der zufälligen quasi-Winkelgleichheit solch schiefwinkliger Netzebenenpaare oder bei Fehlen einer wachstumsbeherrschenden Gitterrichtung dürften auch diese Netze gemäß der vollen Flächensymmetrie verwachsen.

Bei Vorstehendem wird vorausgesetzt, daß die Auswahl der affinen Netze nicht rein metrisch erfolgt, sondern den tatsächlichen impf- und wachstumsbestimmenden Gitterrichtungen, also den Hauptbindungsrichtungen P. NIGGLI's (165) entspricht. Würde man z. B. bei

Vorliegen eines rektangulären Verwachungsnetzes mit 1- bis 2-dimensionaler Gitteranalogie, also mit einer Hauptbindungsrichtung geringer Toleranzbeanspruchung und einer darauf \perp stehenden Nebenperiode hoher Toleranzbeanspruchung. Diagonalperioden zur Beschreibung wählen, nur um eine günstigere mittlere Toleranzbeanspruchung zu erhalten, so würde ein derart rein formal ausgewähltes Netz natürlich weder Beziehungen zur Abscheidungssymmetrie noch zum Wachstumshabitus des Gastes aufweisen. Der gesamte hiermit angedeutete Fragenkomplex ist bisher wenig untersucht und infolge unzulänglicher Beschreibung der meisten Orientierungsbefunde auch kaum diskutierbar. Nach den nunmehr vorliegenden Erfahrungen insbesondere mit den als Symmetriesonde besonders bequemen und geeigneten niedrigsymmetrischen organischen Gastsubstanzen, erscheint die Möglichkeit einer allgemeinen Bestimmung von Flächensymmetrien, und damit von Raumsymmetrien, nach dem Verfahren der orientierten Kristallabscheidung aber durchaus gegeben²³⁾.

Trägeroberfläche: Von größter Wichtigkeit für das Zustandekommen orientierter Verwachungen ist die geometrische Beschaffenheit der Trägerfläche. Man hat Trägerebenen auf verschiedenste Weise gewonnen, durch Spalten, durch den natürlichen Wachstumsprozeß und zwar Lösungswachstum, Schmelzwachstum, Dampfwachstum und Naturflächen, durch künstliches Anschleifen und durch schnelles Abreißen des Deckgläschens von einem Mikrokristallisations-Präparat (96) und die allgemeine Erfahrung gemacht, daß das Haupteckfordernis für eine gute Orientierung eine möglichst ebene und glatte und eine möglichst frische Oberfläche ist. Am besten erwiesen sich allgemein ganz frische Spaltflächen (132, 133, 157). In welchem Maße die Ebenheit eine Rolle spielt, zeigt sich insbesondere auch daran, daß selbst unter den besten Spaltebenen wiederum die vollkommensten Exemplare allgemein die besten und zuverlässigsten Orientierungen lieferten (s. Abb. 2—4). Mäßig vollkommene und rauhe Spaltflächen zeitigen sogar oft schlechtere Ergebnisse als künstlich angeschliffene oder gewachsene Flächen. Für angeschliffene und Wachstumsflächen ist eine gute Reinigung und für erstere eine sorgfältige Beseitigung aller Schleifrauhigkeiten und Oberflächenzerstörungen nötig. Man erreicht das bei wasserlöslichen Kristallen sehr leicht durch eine Wasserpolitur, bei Erzen und Metallen durch elektrolytische Ätzung und Glättung. Daß selbst idealste Spaltebenen immer noch zahlreiche Lockerstellen aller Art (Positionen erhöhten Adsorptions-Potentials) besitzen, zeigte besonders H. RAETHER (65). Die schlechten Orientierungsergebnisse auf rauen Trägerebenen erklären sich hiernach offensichtlich durch zu hohe Zahl von Lockerstellen und demgemäß Bildung eines submikroskopischen Kristallitenaggregats. Tatsächlich zeigen auch die Orientierungsuntersuchungen mittels der Methode der Elektronenbeugung, daß in kleinsten Bereichen und in dünnsten Schichten Orientierungsphänomene offenbar weit verbreiteter sind als makroskopisch und mikroskopisch der Fall (Näheres s. D II c).

²³⁾ Der Fragenkomplex soll bearbeitet werden.

b) Auswahl der verwachsenden (affinen, korrespondierenden) Netzebenen und Gitterrichtungen

1. Streben nach Verwachsungselementen niedrigster Indizes

Wie das in vorstehender Arbeit zusammengetragene Unterlagengut an orientierten Verwachungen eindringlich zeigt (vgl. fast alle Tabellen), sind die Verwachsungselemente von Träger und Gast bei freier Wahlmöglichkeit stets niedrigst indizierte, also dichtest besetzte Netzebenen und Gittergerade (61a, 75b). Unter den Verwachsungsebenen findet man kaum höher indizierte als (100) bzw. (010) bzw. (001), (110) und (111), unter den Kristallrichtungen fast ausschließlich [100] bzw. [010] bzw. [001], [110] und mehrfach [112] (seitlicher Abstand der 110-Perioden in der 111-Ebene kubischer Kristalle). Diese Feststellung gilt weitgehend auch für die natürlichen Verwachungen, und zwar für eigentliche Aufwachungen wie Entmischungen (20, 2, 7, 8) und würde für diese in noch höherem Maße Gültigkeit haben, wenn die wahren Verwachsungsebenen in allen Fällen bekannt wären.

Da die Trägerebene bei Aufwachungen stets vorgegeben wird, könnte die Frage entstehen, ob die sehr einfache und monotone Auswahl der verwachsenden Gastebenen nicht bereits durch die Auswahl der Trägerflächen erklärbar ist. Hierzu ist jedoch festzustellen, daß unter den letzteren Flächen fast aller Symmetrien und verschiedenster Struktur vertreten sind, daß für die Gastsubstanz also Möglichkeiten genug bestehen, mit einer höher indizierten Fläche aufzuwachsen. Es liegen zudem auch bereits einige Abscheidungsergebnisse auf höher indizierten Trägerflächen bzw. solchen beliebiger Orientierung vor. So untersuchte E. MENZEL (113) das Wachstum von Cu_2O -Häuten auf Cu-Einkristallkugeln. Bei dieser Versuchstechnik werden alle Netzebenen der Trägerstruktur zugleich angeboten. Orientierung erfolgte dennoch nur auf den Flächenpolen (110), (100), (111) und (113) des Trägers. ELLEMAN und WILMAN (132) haben PbS auf Spaltflächen und künstlichen NaCl-Flächen zur Abscheidung gebracht, darunter auch auf (443). Die Orientierung erfolgte achsenparallel (beide Kristallarten sind isotyp). Die Fläche (443) ist also nur Berührungsebene, nicht aber aktive Verwachsungsebene. Die tatsächliche Verwachsung dürfte nach Substufen von (100) erfolgt sein. Sehr alt sind die Versuche der orientierten Abscheidung von NaNO_3 auf Spalt- und Wachstumsflächen von Calcit, wobei sich Orientierung auf (10 $\bar{1}$ 1), (01 $\bar{1}$ 2), (02 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0) und (21 $\bar{3}$ 1) ergab. Die Orientierung war (SENARMONT; vgl. S. 143) für alle Flächenpaare dieses ebenfalls isotypen Kristallpaares achsenparallel, die wahre Verwachsung ist also vermutlich wiederum über Substufen des Grundrhomboeders erfolgt (vgl. jedoch S. 251).

Es besteht hiernach wohl kein Zweifel, daß die Partner orientierter Kristallabscheidungen bzw. Kristallverwachungen das Bestreben haben, über Netzebenen und Gitterrichtungen kleinster Indizes zu verwachsen. Wo diese Regel durchbrochen wird, dürfte es sich im allgemeinen um scheinbare Verwachsungsebenen oder um Verwachungen mit instabiler Orientierung handeln. Das Bestreben der Verwachsung nach Gitterelementen dichtester Packung ist aus energetischen Gründen auch leicht verständlich. Orientierte Verwachsung ist nur möglich, wenn das Aufwachsen auf der

Trägerebene energetisch lohnender ist als die Bildung freier Raumkeime, d. h. wenn die 2-dimensionale Keimbildungsarbeit geringer ist als die Arbeit zur Bildung eines freien Raumkeimes. Das ist für Kanten und Flächen kleinster Indizes nach den energetischen Ansätzen von W. KOSSEL (62) und I. N. STRANSKI (63) ohne Zweifel der Fall (vgl. B II b). Das gilt aber nicht mehr, wenn die Träger- bzw. Gastnetzebene locker gepackt, also selber wenig stabil ist. Für höher indizierte Netzebenen steigt die Arbeit zur Bildung eines 2-dimensionalen Fremdkernes mehr und mehr an und wird schließlich größer als jene zur Bildung eines freien Raumkeimes. Dann aber ist letzterer energetisch bevorzugt, d. h. es bildet sich eine wirre Keimsaat, die nur durch unspezifische Trägereinflüsse Anregungen erhält. Die energetische Bevorzugung des 2-dimensionalen Kernes vor dem freien Raumkeim gilt also offenbar nur für die dichtest gepackten Netzebenen und Gittergeraden (vgl. B III g).

2. Bevorzugung kürzester Perioden, geringster Toleranzen und gleichförmiger Besetzung.

Neben dem allgemeinen Bestreben der Orientierungspartner, über Gitterelemente kleinster Indizes zu verwachsen, wirken noch rivalisierende Einflüsse speziellerer Natur auf die Auswahl der Verwachsungselemente und damit auf die Orientierung ein:

a) die deutliche Bevorzugung absolut kürzester Gitterperioden als verwachsungsbestimmende Gitterrichtungen (Hauptimpflinien)

β) das Streben nach geringster Toleranzbeanspruchung

γ) die Bevorzugung gleichförmig aufgeladener Gitterelemente als Verwachsungsbezirke.

Orientierungen sind, wie unter B, III, g gezeigt wurde, überdies sehr empfindlich von der Temperatur und wahrscheinlich auch vom Druck abhängig.

Beispiele für die Bevorzugung gleichförmig aufgeladener Gitterebenen bilden viele ausgeprägte Schicht- und Spaltebenen als Trägerebenen (Glimmer, Chlorite, Feldspäte, Hydrargillit, Fluorit, Gips) sowie die (111)-Ebenen kubischer Kristalle als korrespondierende Gastebenen. Beispiele für gleichförmig aufgeladene Gitterrichtungen sind die sehr häufigen Verwachsungen nach [110] kubischer Träger (vgl. Tabb. 2 u. 12). Solche gleichförmig aufgeladenen Gitterbereiche setzen sich auch bei sehr erheblichen Toleranzbeanspruchungen durch (für P—P- bzw. P—p- bzw. p—p-Verknüpfung bis $\approx 25\%$), auch wenn metrisch weit günstigere, aber ungleichnamig aufgeladene Gitterketten vorhanden sind (vgl. Tab. 2 u. 12). Dabei sind letztere Gitterketten an sich durchaus verwachsungsbefähigt, wie zahlreiche Orientierungsumsprünge zeigen. So verwachsen Harnstoff und Alizarin auf (001)-KJ, -KBr, -KCl und -NaCl mit $[c]_G // [110]_{Tr}$, auf (001)-LiF hingegen mit $[c]_G // [100]_{Tr}$. Dieser Orientierungsumsprung bei gleichbleibendem Gast und isotypen Trägern erfolgt offensichtlich, weil eine Verwachsung nach [110] für LiF die zu große Toleranzbeanspruchung von $\approx 35\%$ ergeben würde, während die Verwachsung $// [100]_{Tr}$ metrisch sehr gut harmoniert.

Daß die ungleichförmige Aufladung der [100]-Ketten der Alkalihalogenide tatsächlich die Ursache ist für die obige, metrisch überwiegend ungünstige Verwachsung von Harnstoff und Alizarin mit diesen Trägern, zeigt der Gegenversuch der Orientierung von Alizarin auf (001)- NH_4Cl ($a_0=3,86 \text{ \AA}$) und (001)- NH_4Br ($a=4,04 \text{ \AA}$). Da [100] und [110] für diese Gitter gleichförmig besetzt sind, erfolgt nunmehr die Verwachsung über die metrisch günstigste Gitterperiode $//[100]$; sie ist zugleich die absolut kürzeste (75a).

Entsprechende, metrisch leicht verständliche Umsprünge fand L. G. SCHULZ (139a u. b) bei Orientierungsversuchen von Alkalihalogeniden auf (001)-Glimmer und Alkalihalogeniden aufeinander (kritischer metrischer Wert für Glimmer als Träger und damit Umsprung bei $[a]$ -Gast $\approx 5,14 \text{ \AA}$ (LiCl). — Näheres s. S. 233).

1,5-Dinitronaphthalin bildet kurze Leisten mit optisch neg. Längszone auf (001)-NaCl und (001)-LiF, in ersterem Fall mit Leistenachse $//[110]_{\text{Tr}}$, in letzterem $//[100]_{\text{Tr}}$ ²⁴. Orientierung und Umsprung werden vermutlich durch die beiderseits vorhandene wichtige 4 Å-Periode bedingt (Abstand der Naphthalinebenen $\approx 4 \text{ \AA}$; korrespondierende Perioden [100] -LiF bzw. [110]-NaCl ebenfalls $\approx 4 \text{ \AA}$) (vgl. auch D, II, 2). Zahlreiche weitere Umsprünge dieser Art dürften sich herausstellen, wenn die vielen Gruppenorientierungen organischer Substanzen auf anorganischen und organischen Trägern genauer durchgearbeitet sein werden.

Die Ursache der Bevorzugung gleichförmig besetzter Gitterrichtungen als Verwachsungselemente, trotz Vorhandenseins metrisch viel günstigerer, aber ungleichförmig besetzter Perioden, ist in der Morphologie des Potentialfeldes, d. h. im bevorzugten Diffusionsfluß der Gastteilchen auf gleichförmig aufgeladenen Trägerperioden bzw., im gehemmten für ungleichförmig aufgeladene zu suchen (vgl. 87d und B, III, g).

Bei Orientierungsversuchen von NaCl auf polierten Metallflächen mit (111)-NaCl//Träger, fand N. N. STULOW (168) neuerdings, daß die Orientierung vollkommener wird, wenn man durch den Träger einen Wechselstrom von 120 V hindurchschickt. Erdung des Trägers hebt die Orientierung wieder auf. Der Effekt wird als Bevorzugung der gleichförmig aufgeladenen (111)-NaCl durch das angelegte Wechselfeld gedeutet.

c) Orientierung instabiler Flächen und Formen

Der aktive Impfeinfluß der Trägerebene auf die molekulardispers angelieferte Gastsubstanz wird durch nichts besser belegt als durch die Fähigkeit der Trägerebene, die Art der Verwachsungsebene (Orientierung) des Gastes und über diese auch die Art der sich abscheidenden Kristallphase (Kristallart, Modifikation) zu bestimmen. Und zwar können in scheinbarem Gegensatz zum Gesetz der Stabilität, im Aufwachsungsverband auch Flächen, Kristallarten und Modifikationen entstehen, die im freien Bildungsraum nicht stabil sind.

1. Instabile Netzebenen: Wie die Versuche von RÜDIGER (80) WILMAN und ELLEMAN (132), RHODIN (133) und NEUHAUS u. Mitarb. (87)

²⁴) Unveröff. Versuche des Verf.

zeigen, vermag der Gastkristall je nach der Temperatur der Trägerebene mit diesem nach verschiedenen Netzebenen zu verwachsen (s. Tab. 4, 16, 17). Ähnlich der OSWALD'schen Stufenregel bildet sich bei niedriger T häufig eine Verwachsungsebene mit erhöhtem Energieinhalt (instab. Übergangsorientierung), die erst mit weiterer T-Steigerung diskontinuierlich in die stabile Endorientierung übergeht. Die Stabilitätsreihe kann jedoch auch umgekehrt verlaufen, wie RHODIN's Ergebnisse zeigen (s. B, III, g2). Ob schließlich die absolut stabilste Fläche entsteht, dürfte davon abhängen, ob die Trägerebene nicht hemmt, etwa weil sie, ihrer Struktur gemäß, eine andere als die stabile Endfläche induzieren möchte. Auf dieser Basis dürfte auch ROYER's zunächst überraschender Befund (vgl. S. 235) verständlich sein, daß KBr und NaCl sich auf $(10\bar{1}1)$ -CaCO₃ stets über (100) orientiert absetzten, gleichgültig, ob in der Gastlösung die (100)- oder (111)-Tracht stabil ist. Denn dieser Befund bedeutet gar keine eigentliche Trachtbeeinflussung von NaCl und KBr durch den Orientierungsvorgang, sondern lediglich die Aufhebung der in stark harnstoffhaltiger Lösung bestehenden Hemmung für die Aufwachsungsfläche (Näheres s. S. 249).

2. Instabile Modifikationen: Die Möglichkeit der Bildung instabiler Modifikationen durch orientierte Kristallabscheidung ist nach den vorstehenden Ausführungen über instabile Flächen leicht verständlich. Hierzu ist nur nötig, daß lediglich die instabile Form eine mit der Trägerebene affine und zugleich möglichst niedrig indizierte Netzebene besitzt. Dann ist zunächst diese Netzebene vor allen anderen energetisch bevorzugt und nach ihrer Bildung auch das Fortwachsen dieser Netzebene zum 3-dimensionalen Kristall. Beispiele:

Bei der oberflächlichen Jodierung von (111)-AgBr (kub.) erhielt G. M. SCHWAB (140) „Coating Films“ aus AgJ, die sich als instabiles β -AgJ (hex.) erwiesen. Nach etwa 14tägigem Lagern erfolgte spontane Umwandlung in die nicht orientierte stabile Tieftemperaturform mit ZnS-Struktur (Näheres s. S. 234). Diese Umwandlung wird offenbar ausgelöst durch die bekannte große Beweglichkeit der Ag-Atome im AgJ. Bei der Aufdampfung von Cs- und Tl-Halogeniden auf fz-Alkalihalogenide fand L. G. SCHULZ (139c) Absatz von CsCl und CsBr auf LiF, NaCl, KBr u. KJ dgl. von TlJ auf LiF als fz-Modifikation (dünnste Schichten; Nachweis durch Elektronenbeugung). (B III f 2), bei der Ausfällung von MnO₂ auf Al₂O₃ fand SELWOOD (169) induzierte Bildung von Mn₂O₃ statt MnO₂.

HOCART und MATHIEU-SICAUD (vgl. S. 234) erhielten bei Zimmertemperatur Orientierungen von 3 verschiedenen Mod. des NH₄NO₃ zwischen Glimmerspaltplättchen. Hydrochinon läßt sich gemäß BARKER (29), ROYER (59b) und WILLEMS (93) in 2 verschiedenen Formen unter nahe gleichen Versuchsbedingungen erhalten. Weitere Beispiele wurden im Institut des Verf. beobachtet, z. B. Thioharnstoff (instab.) auf Glimmer und NaCl; C₆Cl₅OH (instab.) auf NaCl, ZnS und Ag. Diese Formen sind allerdings meist sehr kurzlebig und wandeln sich spontan in Pseudomorphosen oder völlige Neubildungen um. Entsprechende Beobachtungen teilt auch M. BRANDSTÄTTER mit (96).

In welchem hohem Maße Trägerflächen auf das jeweilige Gitternetz des sich absetzenden Gastes Einfluß nehmen können, zeigt sich insbesondere

auch an den von FINCH u. Mitarb. (81), MEHL u. Mitarb. (89), NATTA (91) und COCHRANE (90) festgestellten Kontraktionen bzw. Dilatationen (basal plane deformation) der trägernahen Gastnetzebenen. So weist Al im orientierten Aufwachsungsverband auf Pt eine [100]-Periode der ersten Netzebenen von $3,91 \text{ \AA}$ statt $4,05 \text{ \AA}$ auf ($Pt = 3,90 \text{ \AA}$; Kontraktion also rd. 3,5 %). W. COCHRANE fand für orientiert auf (001)-Cu aufgewachsenes Ni $3,60 \text{ \AA}$ statt $3,52 \text{ \AA}$ für a_0 ($a_0\text{-Cu} = 3,61 \text{ \AA}$). MEHL u. Mitarb. fanden für FeO auf (001)-Fe für die halbe Periode [110]-FeO $2,99 \text{ \AA}$ statt $3,03 \text{ \AA}$ ($a_0\text{-Fe} = 2,86 \text{ \AA}$). Die Deformation der Gastebene scheint in diesem Falle wesentlich geringer zu sein als in den vorhergehenden. Das hat seine Ursache jedoch lediglich darin, daß in diesem Falle mit Röntgenstrahlen und nicht mit Elektronenmethoden gearbeitet wurde; der angegebene Wert ist also das Mittel über eine große Anzahl von Gastnetzen.

Einen energetisch delikaten Sonderfall der orientierten Verwachsung bilden die orientierten Paramorphosen und die Abscheidungen instabiler Formen auf stabilen Formen der gleichen Substanz (vgl. Definitionen S. 139 Fall b 3). Natürliche Beispiele dieser Art sammelte und beschrieb zuerst A. SADEBECK (18), später O. MÜGGE (20). Diese Verwachsungen sind in ihrer energetischen wie reaktionskinetischen Eigenart bisher kaum gewürdigt worden.

Natürliche Beispiele: Pyrit auf Markasit und umgekehrt als epigenetische Aufwachsungen und Paramorphosen (Näheres s. 20 und 2); Aufwachsungen von Calcit auf Aragonit und umgekehrt (20, S. 379); orientierte Rutilnadelchen in Anatas (20, S. 392); Sillimanit- Al_2SiO_5 orientiert in Andalusit Al_2SiO_5 (20, S. 397).

Künstliche Beispiele orientierter Verwachsungen verschiedener Modifikationen derselben Substanzart bilden nach O. LEHMANN (30) die organischen Substanzen Triphenylmethan, Terpentetrabromid und Thioharnstoff.

Energetisch sind derartige Verwachsungen interessant, weil sie zeigen, in welchem hohem Maße orientierte Verwachsungen auch energetisch eine lediglich 2-dimensionale Angelegenheit sind.

3. Wenn sich unter dem Einfluß einer geeigneten Trägerfläche instabile Modifikationen außerhalb ihres spontanen Entstehungsfeldes bilden können, so muß das auch für instabile Kristallarten selber zutreffen. Das bekannteste diesbezügliche Beispiel ist die orientierte Abscheidung von NaBr statt $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf PbS unterhalb der Stabilitätstemperatur (NaBr ist in wäßriger Lösung erst oberhalb 34° stabil).

4. Interessante katalytische Einflüsse der Trägerebene fand G. HASS (117), als er auf (001)-NaCl aufgedampfte einkristalline Al-Häute an freier Luft erhitze, und zwar einerseits im aufgewachsenen Zustand, andererseits abgelöst von der Unterlage. Hierbei zeigten sich in ersterem Fall bei rd. 400°C die ersten Interferenzen des durch Oxydation neu gebildeten und zunächst quasi-isotropen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, im zweiten Falle jedoch erst oberhalb 680°C . Die diffusive Beweglichkeit von aufgewachsenem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist also offensichtlich erheblich größer als im freien Zustand (vgl. auch D III a).

Ähnliche katalytische Einflüsse der Trägerebene stellten auch THIRSK u. WHITMORE (122) fest, als sie NiO-Häute, die auf verschiedene Korundflächen aufgedampft worden waren, temperten. Hierbei trat auf (11 $\bar{2}$ 0) bereits erheblich unterhalb 900°C Spinellbildung ein, auf (0001), (10 $\bar{1}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 0) hingegen erst deutlich oberhalb 900°C. (11 $\bar{2}$ 0)-Al₂O₃ ist gegenüber NiO also reaktionsmäßig deutlich bevorzugt und bildet eine Art Reaktions-tunnel (vgl. auch S. 239).

Nach YAMAGUCHI (115c) wandelt sich γ -Al₂O₃, orientiert in dünner Schicht auf Al aufgewachsen, schon zwischen 400° C und 500° C in α -Al₂O₃ um, während es sonst auf \approx 1000° C erhitzt werden muß, und BEECK, WHEELER und SMITH fanden, daß orientiert auf Glas aufgedampfte dünne Ni-Schichten 4 \times höhere katalytische Wirksamkeit besaßen als nicht orientierte (169b). Die Ursache dieses Effektes ist noch unklar (instab. Mod.?) (169c).

II. Strukturbeziehungen der Partner

Gegenstand dieses Abschnitts ist die strukturelle Unterbauung und Erweiterung der mehr phänomenologischen Ergebnisse und Erkenntnisse des vorherigen Abschnitts.

a) Metrische Beziehungen

1. Azimutale Orientierungen zwischen Festkristallen

Die Bezeichnung „Orientierung“ wird in mehrfachem Sinne gebraucht. Sie bezeichnet einerseits eine Zuordnung, bei der 2 verwachsene Kristallarten lediglich eine gemeinsame Gitterrichtung \perp zur Verwachsungsebene besitzen, zum anderen eine Zuordnung, bei der 2 verwachsene Kristallarten eindeutig azimutal zueinander festgelegt sind. In vorliegender Arbeit ist i. allg. von Orientierungen im letzteren Sinne die Rede. Wir wollen erstere Orientierung nach metallkundlichem Brauch als „Textur-Orientierung“, letztere als „azimutale“ Orientierung bezeichnen.

Durchmustert man das Unterlagengut an orientierten Verwachsungen zunächst nur hinsichtlich der metrischen Verwandtschaft der verwachsenden Netzebenen, so stellt man sehr verschiedene Grade der Affinität fest.

a) Vollkommene Netzebenenanalogie: Bei einer ersten Gruppe von Verwachsungen sind die affinen Netzmuster einfach- oder polymerformgleich oder quasi-formgleich und innerhalb gewisser Toleranzen auch größengleich. Wir wollen solche Gitterbeziehungen als „vollkommene“ Netzebenenanalogien oder „vollkommene“ 2-dimensionale Gitteranalogien bezeichnen und definieren: Vollkommene Netzebenenanalogie sei dann vorhanden, wenn gleicher bzw. nahe gleicher Affinitätsgrad nach wenigstens 2 niedrig indizierten, gleichwertigen oder quasi-gleichwertigen Gitterrichtungen besteht. Beispiele:

PbS — NaCl (s. Fig. 3): einfach-formgleiche, quadratische Netze.

(001)-NH₄Br — (001)-NaCl (s. Fig. 3): einfach-formgleiche quadratische Netze mit vakanten Netzknoten.

NaCl — (001)-Orthoklas (s. Fig. 25): quadratisches und polymer-pseudoquadratisches Netz mit vakanten Netzknoten (2).

(111)-KJ — (0001)-CaCO₃: einfach-formgleiche, trigonale Netze.

(111)-KJ — (001)-Glimmer (s. Fig. 4): trigonales pseudotrigonales Netz.

(110)-NH₄Br — (110)-NaCl: einfach-formgleiche rektanguläre Netze mit vakanten Netzknoten.

Thioharnstoff — ZnS (s. Fig. 6): polymer-formgleiche, rektanguläre Netze.

Hydrochinon — Calcit (s. Fig. 5): polymer-formgleiche, rektanguläre Netze.

β) Unvollkommene Netzebenenanalogien: Vollkommene Netzebenenanalogien sind gemäß Unterlagengut für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen jedoch keineswegs notwendig. Im allgemeinen genügen geringere, „partielle“ 2-dimensionale Gitteranalogien. Als solche seien Netzebenenanalogien verstanden, bei denen der Affinitätsgrad der Verwachsung-bestimmenden Gitterrichtungen deutlich verschieden ist. Bei solchen Verwachsungen zeigte sich recht allgemein, daß eine der affinen Gitterrichtungen niedrigst indiziert, kurzperiodisch, einfach bis dimer periodengleich sein muß und nur geringe lineare Abweichungen aufzuweisen pflegt (Toleranzbeanspruchung meist < 3 %). Diese Gitterperiode ist damit bestimmend sowohl für die Impfanregungen des Trägers, wie für die Wachstumsmorphologie des Gastes. Sie sei daher als Hauptperiode der Verwachsung bezeichnet. Im Gegensatz hierzu pflegt eine zweite „affine“ Gitterrichtung im allgemeinen nur mäßigen Analogiegrad aufzuweisen. Sie ist oft höher polymer-gleich, läßt größere Periodenlängen zu und weist im allgemeinen stärkere lineare Differenzen auf (Toleranzbeanspruchung meist ~ 5 % bis oft 25 %). Sie ist offenbar von geringerer Bedeutung für den Orientierungsvorgang und sei demgemäß als Nebenperiode der Verwachsung bezeichnet. Beispiele für derartige 1- bis 2-dimensionale Orientierungen sind außerordentlich zahlreich und insbesondere für Verwachsungen zweier Partner sehr unterschiedlicher Symmetrie, also für den allgemeinsten und häufigsten Fall orientierter Verwachsungen, charakteristisch, während vollständige 2-dimensionale Gitteranalogien naturgemäß vornehmlich an beiderseits hochsymmetrische Partner gebunden sind. Typische Fälle 1- bis 2-dimensionaler Orientierung finden sich in den Tab. : 2 S. 163, 9 S. 182, 12 S. 194 und 13 S. 198, die nach Vorstehendem keiner weiteren Erläuterung bedürfen (man vergleiche jeweils die Werte der Vertikalspalten miteinander). Hiernach pendelt der Affinitätsgrad der „Nebenperiode“ der Verwachsung, roh gemessen durch die Toleranzbeanspruchung, für Ionen- und Dipolpartner etwa zwischen 5 % und 25 % linear. Nähert er sich dem der Hauptperiode, so wird die 1- bis 2-dimensionale Analogie zu vollständiger 2-dimensionaler (mit größerer oder geringerer Toleranzbeanspruchung). Überschreitet die Toleranzgrenze der Nebenperiode den erlaubten Wert von etwa 25 % für Ionen- und Dipolpartner, so geht die 1- bis 2-dimensionale Gitteranalogie mehr und mehr in eine azimutal-eindimensionale über. Beispiele für derartige azimutal-eindimensionale Gitteranalogien sind bezeichnenderweise manche der auf angeregten Trägerflächen bei tieferen Temperaturen entstandenen Übergangs-Orientierungen, z. B. (111)-KCl und (111)-NaBr auf (001)-

Orthoklas (s. Tab. 17, S. 226), ferner (111)-NaCl auf (001)-Ag (s. Fig. 13a und b, S. 166). Aber auch stabile Orientierungen zählen hierher, z. B. Isatin auf Rohrzucker (95b), Anthrachinon und Purpurin auf Glimmer (75a) und vermutlich noch viele andere der zahlreichen, strukturell noch nicht aufgeklärten, erstaunlich „trägerunspezifischen“ Orientierungen organischer Dipolstoffe auf ionogenen und Dipolträgern (61a, 75a, 94a und b, 95b und c).

Als azimutal-eindimensionale Orientierung wird man auch die Orientierung von NaNO_3 auf $(10\bar{1}1)$ - CaCO_3 ansprechen müssen, denn es ist kaum vorstellbar, wie bei Parallelorientierung der beiderseitigen Rhomboederkanten weitere niedrig-indizierte Gitterelemente koinzidieren können (vgl. S. 251).

Die hier vorgenommene Einteilung der azimutalen Gitterverwandtschaften in vollständige 2-dimensionale, 1- bis 2-dimensionale und 1-dimensionale hat naturgemäß nur Typencharakter und somit ordnende Bedeutung. Die reale Wirklichkeit kennt naturgemäß alle Übergänge. Es mag darum dahingestellt bleiben, ob manche der 1- bis 2-dimensionalen Analogien mit Toleranzen der Nebenperiode um 15 % und größer, wie Harnstoff auf NaCl und KJ (Tab. 2, S. 163) und Alizarin auf KJ (Tab. 12, S. 194) noch als solche oder schon als quasi-eindimensionale Orientierungen zu bezeichnen sind. Bei letzterer Deutung würde man konsequenterweise allerdings sehr viele, insbesondere organische Dipolsubstanzen, als lediglich azimutal-eindimensional orientiert anzusprechen haben. Das würde mit ihrem oft erstaunlich unspezifischem Orientierungsverhalten überdies gut zusammenstimmen (s. 61a).

Die Möglichkeit 1-dimensionaler Orientierung ist schon verschiedentlich angenommen worden (2, 4, 5c). Es fehlt jedoch an diskreten Vorstellungen, wie sie zu denken ist, denn durch das Vorhandensein lediglich einer azimutalen, affinen Gitterrichtung (im Gegensatz zur Textur-Orientierung, die durch eine gemeinsame Flächennormale bestimmt ist), ist nur eine Zone des Gastes, nicht aber eine spezielle Gastebene definiert. Um letztere eindeutig festzulegen, bedarf es noch einer zusätzlichen Bedingung, die bei den 1- bis 2-dimensionalen Orientierungen durch die Nebenperiode der Verwachsung gegeben ist. Eine gewisse zusätzliche Bedingung ist nun auch für 1-dimensionale Analogien allgemein vorhanden, und zwar in Gestalt des Bestrebens jedes sich abscheidenden Kristalles nach Ausbildung der Grenzfläche minimalster Energie gegenüber der jeweiligen Unterlage (Näheres und Beispiele s. S. 140). Soweit die Versuchsbedingungen also überhaupt Gleichgewichtseinstellungen erlauben, und das dürfte bei den Orientierungsbedingungen i. allg. der Fall sein, wird die Grenzfläche des sich abscheidenden Gastkristalls auch bei nur azimutal-eindimensionaler Gitteranalogie tatsächlich also durch 2 Einflüsse bestimmt, einmal durch die affine azimutale Periode, zum anderen durch das Streben nach Bildung der Fläche geringster potentieller Energie gegenüber dem Träger. Das ergibt Flächen minimalster potentieller Energie aus der Zone der affinen Gitterrichtung, also eine sehr kleine Auswahl niedrig indizierter Netzebenen. Gegenüber isotropen Trägern wird die Auswahlbene, wiederum Gleichgewichtseinstellung vorausgesetzt, die Ebene absolut geringster potentieller Energie sein (stabile Endtracht). Bei Vorhandensein azimutaler Gitterbeziehung hingegen

können durch letztere weniger stabile Begrenzungsflächen erzwungen werden. Ausgezeichnete Beispiele hierfür bieten die unter B III g besprochenen Orientierungsumsprünge in Abhängigkeit von der Trägertemperatur (vgl. Tab. 4, 16 und 17).

Mit Vorstehendem ist die Bedeutung der Nebenperiode der 1- bis 2-dimensionalen Orientierungen gegeben. Sie ist, je nach Affinitätsgrad, ein Ausdruck für den größeren oder kleineren Energieinhalt, also für die größere oder geringere Stabilität der durch sie und die Hauptperiode definierten affinen Gastebene. Ihre reale, orientierungsbestimmende Bedeutung ist damit in einem ähnlichen Sinne gegeben, wie die ebenfalls durchaus reale „vertikale“ Periode der partiell-isomorphen Mischsysteme (10, 6b, 47d, e).

Es ergeben sich also 3 Hauptgruppen metrischer Verwandtschaftsbeziehungen (metrischer Affinität):

aa) Vollständige 2-dimensionale Gitteranalogien (vollständige Netzebenenanalogien): die Verwachsungsebene enthält 2 gleichwertige oder nahe gleichwertige, niedrig-indizierte, affine Gitterrichtungen unter gleichen oder sehr nahe gleichen Winkeln.

$\beta\beta$) 1- bis 2-dimensionale Gitteranalogien (partielle Netzebenenanalogien): die Verwachsungsebene enthält zwei deutlich verschiedenwertige, niedrig-indizierte affine Gitterrichtungen, eine bevorzugte Hauptperiode der Verwachsung mit meist sehr geringer Toleranzbeanspruchung, die den Impfvorgang einleitet, weitgehend lenkt und zugleich die Wachstumsmorphologie der Gastkristallite beherrscht und eine untergeordnete „Nebenperiode“ der Verwachsung mit meist erheblicher Toleranzbeanspruchung.

$\gamma\gamma$) Ein-dimensionale Gitteranalogien: Die Verwachsungsebene enthält praktisch nur noch eine niedrig indizierte, affine Gitterrichtung, ist aber noch durch die Forderung nach geringstmöglicher potentieller Energie festgelegt. Wiederum bestimmt die affine Gitterrichtung Impfgeschehen und Wachstumsmorphologie des Gastes weitgehend.

Das so gewonnene Bild kann sich bei Berücksichtigung der diskreten Gitterbausteine mit ihren verschiedenen Reichweiten und Deformationsmöglichkeiten im einzelnen zwar noch ändern (z. B. B II d), etwa im Sinne einer Vertauschung von Haupt- und Nebenperiode, es wird aber in den großen Zügen erhalten bleiben.

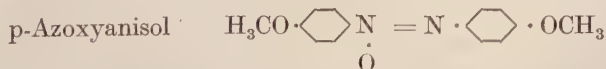
2. Azimutale Orientierungen zwischen Festkristallen Mesophasen und subkristallinen Ordnungszuständen

Die Erscheinung der orientierten Kristallabscheidung ist nicht auf Festkristalle beschränkt. Auch flüssige Kristalle vermögen miteinander und mit Festkristallen orientiert zu verwachsen, wie O. LEHMANN (30e—g), M. MAUGUIN (170) und F. GRANDJEAN (41a, b) gezeigt haben. Nach O. LEHMANN (30e, S. 203) bildet p-Azoxyphenetol „einheitlich orientierte Individuen flüssiger Kristalle“, wenn man es in geschmolzener Form in einen frisch hergestellten, nicht ganz durchgehenden Spalt eines Glimmerkristalls einziehen und dann abkühlen läßt. O. LEHMANN beobachtete ferner orientierte Verwachsungen von „festen“ Cholesterin-Kriställchen mit „flüssigen“ Am-

moniumoleat-Kriställchen, homogene dichroitische Anfärbung der letzteren durch Magdalarot (30e, S. 205) und schließlich Schichtkristalle, also orientierte Wechselverwachsung, zweier flüssig-kristalliner Phasen. Zahlreiche weitere Orientierungen kristallin-flüssiger Phasen auf Mineraloberflächen nebst sorgfältiger kristalloptischer Untersuchung verdanken wir F. GRANDJEAN. Beispiele: p-Azoxyphenetol, p-Azoxyanisol und Anisaldazin auf (001)-NaCl, (001)-KCl und auf den Spaltebenen von Muscovit, Talk, Pyrophyllit und Auripigment. Hierbei ergaben sich auf (001)-NaCl und (001)-KCl gemäß der Trägersymmetrie 2 gleichwertige, gekreuzte Stellungen jeweils mit N_g ($= n\gamma$) // den Würfelflächendiagonalen und auf Muscovit, Talk und Pyrophyllit 3 bzw. 2×3 Stellungen, jeweils mit $N_g(n\gamma)$ // den 3 Nebenachsen bzw. den 3 Zwischenachsen des hexagonal gedachten Trägers. Die Abhängigkeit dieser Orientierungen von der Symmetrie der Trägerebene ist also ganz offensichtlich. Dennoch kommt F. GRANDJEAN zu dem Ergebnis: „le caractère non réticulaire de l'orientation est évident“ (41b, S. 69). G. und E. FRIEDEL (171, S. 51/52) schließen sich dieser Deutung für „nematische Phasen“ an, nehmen aber für „smektische Phasen“ Epitaxie-artige Beziehungen an. Die Orientierungsbefunde aller flüssigen Kristalle ähneln jenen der festkristallinen organischen Substanzen auf anorganischen Trägern aber in so hohem Maße (vgl. 75a, desgl. ds. Arbeit S. 192/8), daß man weder der Ansicht GRANDJEAN's noch der von G. und E. FRIEDEL zustimmen kann.

Auch die flüssig-kristallinen Phasen sind also befähigt, miteinander und mit Festkristallen vielfältige partiell-isomorphe (6b) Verwachsungssysteme, und zwar Aufwachsungen und anomal-homogene Mischungen zu bilden, wobei der Erscheinungskomplex weitgehend jenem der festkristallinen Phasen mit sehr unvollkommener zweidimensionaler Gitteranalogie gleicht. Die Bedeutung dieser Systeme ist damit offensichtlich. Sie ergänzen den Bereich der mehr oder weniger vollkommenen zweidimensionalen Gitteranalogien nach der Seite der extrem eindimensionalen und der endlichen, nicht mehr kristallinen Gitterverwandtschaften und bilden somit die Brücke zwischen der orientierten Abscheidung kristallin-geordneter Materie und der gerichteten Adsorption einzelner Moleküle und monomolekularer Schichten. Gerade Orientierungsprozesse der letzteren, nicht mehr voll kristallinen Art dürften bei wichtigen technischen Prozessen wie der Schmierfilmbildung, der Flotation und der chemischen Katalyse eine bedeutende, wenngleich noch unerkannte Rolle spielen.

Ein struktureller Deutungsversuch einer kristallin-flüssigen Abscheidung auf einem festkristallinen Träger ist m. W. bisher noch nicht versucht worden, erscheint auf Grund der nunmehr gesammelten Erfahrungen über orientierte Abscheidung organischer Substanzen auf anorganischen Trägern (vgl. S. 192/8) aber durchaus möglich, wie am Beispiel der Aufwachsung von p-Azoxyanisol auf NaCl, KCl, Muscovit, Talk und Pyrophyllit gezeigt werden soll.



bildet auf den genannten Trägern flüssige Kristalle mit $n\gamma$ stets // Träger-ebene. In Anbetracht der gestreckten Form der Moleküle und des nemati-

schen (171) Charakters der Substanz kann angenommen werden, daß die optische Richtung n_γ der Richtung der Langachse „L“ des Moleküls entspricht. Baut man das Molekül also gemäß den STUART-BRIEGLEB-Radien auf, so ergibt sich innerhalb des Moleküls ein Abstand der stark aktiven Methoxy-Gruppen (bzw. Äthoxy-Gruppen beim Phenetol) von $\sim 12 \text{ \AA}$, der durch die Azoxy-Gruppe genau halbiert würde, so daß 2 Abstände von je $\sim 6 \text{ \AA}$ entstehen. Der Aufladungssinn aller aktiven Gruppen ist derselbe. Der seitliche Abstand „D“ dieser Moleküle würde bei kristalliner Packung zu etwa 4 \AA , bei schwarmförmiger Packung zu etwa $4,5 \text{ \AA}$ anzunehmen sein. Es sind also zwei \perp zueinander stehende Gastperioden von $\sim 6 \text{ \AA}$ (bzw. $\sim 12 \text{ \AA}$) und $\sim 4,5 \text{ \AA}$ mit dem Träger in Korrespondenz zu bringen. Alle genannten Träger weisen parallel n_γ , also in Richtung der korrespondierenden Wirt—Gast-Perioden, ebenfalls gleichsinnige Aufladung der Bausteine auf und einfach- oder polymer-analoge Abstände, nämlich: 4 \AA für NaCl; $4,4 \text{ \AA}$ für KCl; $5,2 \text{ \AA}$ bzw. 9 \AA für Glimmer, Talk und Pyrophyllit. Nehmen wir ferner auch hier, wie für alle Ion—Dipol-Verknüpfungen, eine Toleranzgrenze von rd. 25 % an (vgl. S. 195), so sind für Verwachungen geeignet angeordnete und korrespondierende Haftzentren beiderseits ausreichend vorhanden. Es liegen also selbst in diesen kristallin \rightarrow molekularen Übergangsfällen orientierter Stoffabscheidung noch gewisse zweidimensionale Strukturanalogien zwischen Träger und Gast vor, die auf Seiten des Gastes allerdings nur noch **Nahordnungscharakter** besitzen. Unterschiedlich von den kristallin-festen organischen Gast-Substanzen ist ferner der geringe Zusammenhalt der einzelnen Moleküle in flüssig-kristallinen Gastphasen und damit die Größe des Widerstandes der einzelnen Gastmoleküle gegen Ausrichtung durch das Trägerfeld. Das hat zur Folge, daß selbst Träger mit so schwachen Restkräften wie Talk und Pyrophyllit auf kristallin-flüssige Phasen noch ausreichende Orientierungseinflüsse auszuüben vermögen. Umgekehrt wird eine Gastphase mit starken innerkristallinen Kräften dem einzelnen Baustein wenig Freiheit lassen, sich dem Kraftfeld einer nicht ideal analogen Trägerebene anzupassen. Der Erfolg eines Orientierungsversuches wird also, abgesehen von Anregungsbedingungen und Metrik, auch vom Festigkeitsverhältnis der verwachsenden Partnergitter, also vom Gast—Wirt-Härteverhältnis abhängen!

Weitere Beispiele für wechselseitige Orientierung zweier Phasen auf Grund subkristalliner Ordnungszustände eines oder beider Partner sind die interessanten Orientierungen von organischen Substanzen, insbesondere Farbstoffen, z. B. Terephthalsäure oder Methylenblau auf Gips, Glimmer, NaCl u. a. (172), sowie die im folgenden Abschnitt zu behandelnden vielfältigen Orientierungserscheinungen bei Einlagerung (bzw. Auflagerung) von strömungsanisotropen organischen und anorganischen Solen (etwa Alizarin, Benzpurpurin, Anilinblau bzw. V_2O_5) in bzw. auf Kristallen (30, 45, 6b), in bzw. auf Faserstrukturen aller Art (173—178)²⁴⁾, auf Glas u. a. isotropen Trägern (173—179) und auf subkristallinen Kernen u. a. Nahordnungsbereichen in übersättigten Phasen (180—182).

²⁴⁾ Orientierte Mischsysteme dieser Art haben in letzter Zeit vielfältige Anwendung gefunden als Polarisatoren (ausgedehnte Patentliteratur).

3. Textur-Azimutal-Orientierungen (Übergänge)

Wie eingangs bereits gesagt (vgl. S. 140) interessiert die, auf amorphen oder nicht strukturanalogen kristallinen Trägern oft beobachtete, azimutal undefinierte Auswahl bestimmter Netzebenen bzw. Molekülpackungen des Gastes gegenüber dem Träger nur als Grenzfall der Orientierungen i. e. S. Sie bilden aber gleitende Übergänge zu dem azimutal-eindimensionalen Orientierungen fester und flüssiger Kristalle und zu den orientierten molekularen bzw. quasimolekularen Adsorptionshäuten (Schmierfilme, Flotationsfilme) und sollen daher als Grenzfälle der azimutalen Orientierungen kurz einbezogen werden. Beispiele solcher „Textur-Orientierungen“ wurden bereits von FRANKENHEIM angegeben (vgl. S. 140) und sind nach ihm in großer Zahl bekanntgemacht worden (11—15, 183, 184). So findet M. VOLMER (183), daß aus dem Dampfstrahl gebildete Zn- und Cd-Kristalle sich mit ihrer Hauptachse // dem Molekülstrahl orientieren, sich also mit der Basis parallel zur Glasunterlage aufsetzen. Bei Aufdampfung verschiedener Metalle und anorganischer Salze auf Collodiumhäute bzw. Glimmerfolien fand F. KIRCHNER (13) Auflage von CdJ_2 (hex.) und Bi (hex.) mit (0001), Auflage von Ag und Cu mit (111), Auflage von NH_4Cl mit (111) und Auflage von Sb_2O_3 (kub.) mit (110). Alle Gastsubstanzen wiesen deutliche Fasertextur auf, mit Faseraxe \perp Trägerebene, aber keinerlei azimutale Orientierung. (Weitere Textur-Orientierungen s. Schrifttum.)

Auch die Textur-Orientierungen sind nicht auf die Festkristalle beschränkt. Ganz analoge Verhältnisse gelten z. B. für die erzwungenen oder spontan „pseudo-isotropen“ flüssigen Kristalle O. LEHMANN's (30e), z. B. Ammoniumoleat und Cholesterylbenzoat und für die „liquides à coniques focales“ von F. GRANDJEAN (41a, b; 171), beides optisch-einaxige Mesophasen mit Orientierung der optischen Achse \perp zur Trägerebene und zwar mit und ohne azimutale Orientierung der einzelnen molekularen Bausteine.

Mit wachsender Verringerung der Gastschichtdecke gehen kristallin-flüssige Ordnungszustände der letzteren Art dann mehr und mehr in die kondensierten Flüssigkeitshäute, etwa der n-Paraffinabkömmlinge in den Schmier- und Flotationsfilmen über, so daß auch die orientiert abgeschiedenen Gastsubstanzen alle Vollkommenheitsgrade der Aggregation umfassen, von der echt-kristallinen Ordnung über die flüssig-kristallinen Zustände bis zu den verschiedenen subkristallinen und quasi-molekularen Ordnungen.

Entsprechend verschiedene Vollkommenheitsgrade der Aggregationsordnung, wie die Gastphase, kann naturgemäß auch der Träger aufweisen und zwar vom Normalfall des echten Festkristalls über die flüssig-kristallinen bis zu den eindimensionalen Ordnungszuständen der natürlichen und künstlichen Faserstrukturen und den Nahordnungsbereichen als Vorformen der Kristallbildung in gesättigten Lösungen und Schmelzen. Gerade die Einbeziehung dieser subkristallinen Ordnungszustände auch für den Träger eröffnet erst das Verständnis für wichtigste Erscheinungen in Natur und Technik. Orientierungen an subkristallinen Trägern sind z. B. die vielfältigen „orientierten Anfärbungen“ künstlicher und biologischer Faserstoffe (173—177), die neuerdings für die Herstellung von

Polarisatorfolien technische Verwendung finden (s. Anm. 24). Auf Strukturkatalyse an der subkristallin-geordneten Lungenoberfläche scheint die Silikose zu beruhen (178a—d, 182a). Als strukturspezifische Adsorption geeigneter Flotationsmittel an submikroskopischen Keimen bzw. Nahordnungskernen dürfte die flotative Trennung von KCl und NaCl u. a. wasserlöslichen Salzen in gesättigten bzw. schwach übersättigten Salzlaugen zurückzuführen sein (181, 182, 185, 186). Auf analoge Mechanismen dürften viele Keiminduktionen, wie die künstliche Regenbildung (180), viele Mitreißvorgänge, chromatographische Selektionen, eutektische Kristallisationen, „homogene“ Katalysen in konzentrierten Lösungen, sowie viele biologische Reaktionen und Steuerungsvorgänge zurückgehen.

b) Verwachsungskräfte und Toleranzgrenze

Wie in den Kapiteln B und C dargelegt wurde (vgl. besonders S. 207: 232), vermögen Vertreter wohl aller Substanzgruppen und Bindekräfte miteinander orientiert zu verwachsen. Hierbei werden Partner gleicher oder nahe gleicher Bindungsart im allgemeinen durch dieselben Gitterkräfte, Hauptvalenzkräfte oder Nebenvalenzkräfte, verknüpft, die auch die einzelnen Partnergitter innerkristallin zusammenhalten, während sich zwischen Partnern sehr verschiedener innerkristalliner Bindekräfte Wechselkräfte ganz anderer Natur entwickeln können, als den einzelnen Partnergittern zukommt. Wie die Erfahrung zeigt, ist die Toleranzgröße für die verschiedenen Verknüpfungsarten sehr verschieden. Sie bewegt sich für ionogene Partner bei Abscheidung aus wäßrigen Lösungen im Mittel um 15 % (BARKER 29; ROYER 1; desgl. Fig. 2), bei Abscheidung aus einem Medium geringer DK um 20—25 % (SLOAT und MENZIES (70)). Bei Verwachsung zweier Dipolstoffe erhielt Verf. bei Sublimationsabscheidung, also bei kleinster DK, eine Toleranzgrenze von $\sim 20\%$ (vgl. Tab. 9, S. 182) und etwa denselben Wert für die sublimative Abscheidung von Dipolstoffen auf ionogenen Trägern (Tab. 2, S. 163 und Tab. 12, S. 194). Erhebliche Toleranzen verträgt nach den Ergebnissen von FINCH u. Mitarb., NATTA, COCHRANE, MEHL u. Mitarb. u. a. (B II e 3) auch die M—M-Verknüpfung ($\Delta = 12\text{—}15\%$). Ganz im Gegensatz zu diesen großen Toleranzwerten stellten SLOAT und MENZIES für Abscheidungen von Alkalihalogeniden auf metallischem Silber aus Lösungen, also für P—M-Verwachsungen, lineare Toleranzen $> 1\% < 5\%$, also um 3 % fest (vgl. Tab. 1, S. 159). Recht geringe Toleranzwerte ergaben sich auch für Induktions-Verknüpfungen vom Typ p—U und p—u, doch macht sich bei p—U-Verwachsungen die Abhängigkeit der Toleranzgrenze von der Trägerhärte sehr bemerkbar. So ist Δ für ZnS (MOHS-Härte = 3,5) sehr gering (vgl. Tab. 14, S. 202), für Sb_2S_3 hingegen ($H \sim 2$) von ähnlicher Größenordnung, wie für die üblichen Induktionsverknüpfungen vom Typ p—u, nämlich $\sim 7\%$ (vgl. Tab. 10, S. 187).

Die Wechselwirkungen zwischen Dipolpartnern (etwa Alizarin) und U-Partnern (z. B. ZnS) desgl. zwischen Dipolpartnern und u-Partnern (z. B. HgCl_2 , C_6Cl_6) scheinen also verwachsungsmäßig gleichartig zu sein. In der Tat ist der Bindungszustand unpolar gebundener einzelner Bausteine oder Bausteingruppen (Cl, CH_3) in dipolfreien Nebenvalenzgittern (HgCl_2 , $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{H}_3)$) durchaus analog dem Bindungszustand der Bausteine in unpolaren

Hauptvalenzgittern (Diamant, ZnS , Sb_2S_3). Unterschiedlich ist wohl lediglich die Polarisierbarkeit γ , die für die meist härteren bis sehr harten U-Gitter allgemein gering (aber Sb_2S_3 und S !) für u-Gitter hingegen allgemein erheblich ist (aber z. B. reine Kohlenwasserstoffe!).

Die vorstehenden, allerdings noch sehr unvollständigen Zusammenstellungen von Toleranzgrenzen zeigen also, daß Ionen- und Dipolkräfte offenbar besonders große Toleranzen vertragen, metallische Partner unter sich mittlere und alle einfachen Induktionsverknüpfungen (P—M , p—m , P—U , p—U , P—u , p—u) nur geringe bis sehr geringe. Über die Deformierbarkeit der Bindungsrichtungen der fehlenden Verknüpfungstypen, U—U , u—u und aller zu koordinativer Valenzbetätigung gesteigerten Induktionsverknüpfungen gibt es leider noch keine Unterlagenreihen, so daß über deren Bindungs-Deformierbarkeiten nichts Genaueres ausgesagt werden kann.

Die diskutierten Unterlagen lassen deutlich erkennen, daß die Deformierbarkeit der Bindungsrichtungen orientierter Verwachsungen sehr unterschiedlich ist. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die angegebenen Toleranzwerte nicht ohne weiteres vergleichbar sind, sondern, wie bereits angedeutet, vor allem von der Trägerhärte abhängen. Sie werden unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen mit steigender Trägerhärte geringer (vgl. Fig. 24, S. 219). Das zeigt sich insbesondere bei Annäherung an die „kritische“ Trägerhärte 3,5–4 (nach MOHS) (vgl. dazu B III g). Weiche Träger bzw. wenig fest gebundene Einzelbausteine orientieren, bei sonst geeigneten Voraussetzungen und im Rahmen der betreffenden Verknüpfungsart, allgemein am besten und weisen dementsprechend auch relativ größte Toleranzgrenze auf. Träger mit $H > 4$ pflegen ohne besondere Anregungs- bzw. Versuchsbedingungen im allg. nicht oder nur schlecht zu orientieren und im kritischen Grenzbereich von $H \sim 3$ bis $H \sim 4$ durchlaufen Orientierungsfreudigkeit und Toleranzgrenze, allerdings nicht ganz gleichförmig für die verschiedenen Bindungsarten, einen Bereich stärkster Änderung. Das läßt sich besonders leicht bei Abscheidungsversuchen auf Flußspat ($H = 4$) und NaCl ($H = 2,5$) bzw. auf ZnS ($H = 3,5$) und Sb_2S_3 ($H \sim 2$) studieren. Bei Beurteilung der Beziehungen zwischen Toleranzgrenze und Natur der verknüpfenden Kräfte ist also sorgsam auf Vergleichbarkeit der Härte bzw. besser des Anregungszustandes der Trägerebene zu achten und der kritische Härtebereich um $H = 3$ –4 zu vermeiden. Diesbezügliche systematische Versuchsreihen werden die obigen Toleranzgrenzen im einzelnen also sicherlich noch korrigieren, in den Hauptzügen aber unverändert lassen.

Aus Vorstehendem folgt also, daß die Toleranzgrenzen unter sonst vergleichbaren Bedingungen vor allem mit den Anregungsbedingungen und mit der Natur der verknüpfenden Kräfte schwanken können.

III. Aufbau und Beschaffenheit der Gastschichten

a. Kontaktnahe Netzebenen

1. Dünne und dicke Gastschichten: Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen dünnster und dickerer Aufdampfhäute verschiedener

Alkalihalogenide auf Spaltebenen von Alkalihalogeniden fand L. G. SCHULZ (139b), daß unterhalb einer Dicke von 100 Å sämtliche Alkalihalogenide von LiF ($a = 4,02$ Å) bis KBr ($a = 6,58$ Å) achsenparallel aufeinander aufgewachsen waren. Das ergäbe also eine Toleranzweite von $> 50\%$! Bei Filmdicken zwischen ~ 100 Å und ~ 300 Å ergab sich allgemein Fasertextur nach [100], also keine azimutale, sondern nur noch Texturorientierung, und mit weiter zunehmender Hautdicke erfolgte mehr und mehr Übergang zu regellos-körnigem, also völlig unorientiertem Kristallitgefüge.

Entsprechend fanden auch RHODIN (133) und ELLEMAN und WILMAN (132), daß Aufdampfhäute ≥ 50 Å Dicke allgemein besser orientiert zu sein pflegen als dickere und noch Orientierung aufweisen, wenn letztere bereits völlig unorientiert sind. Nach RHODIN vergrößern dünnste Al-Aufdampfhäute ihr Korn auch durch nachträgliches Erwärmen des Trägers noch erheblich, dickere Häute (> 100 Å) hingegen kaum. Nach ELLEMAN und WILMAN läßt sich eine 50 Å dicke, unorientierte Aufdampfhaut sogar durch nachträgliches Tempern noch orientieren, während RHODIN in Übereinstimmung mit NEUHAUS u. Mitarb. (87a—d) für größere Schichtdicken fand, daß eine regellos abgesetzte Haut sich durch nachträgliches Tempern bei der O.T. weder orientieren noch in ihrem Korn stärker beeinflussen läßt.

Ganz andere Vorstellungen entwickelten KIRCHNER — LASSEN — BRÜCK (77—79) über die trägernahen Schichten. Nach ihnen beginnt das Hautwachstum mit der gleichzeitigen Bildung orientierter und unorientierter, isolierter Keimbezirke. Bei weiterer Substanzzufuhr sollen dann die orientierten Kristallbezirke schneller wachsen als die unorientierten und die letzteren mehr und mehr verdrängen. Das ergäbe also, im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen, gute Orientierung für dickere, schlechte für dünnste Schichten. Diese Vorstellungen dürften jedoch nicht haltbar und durch die obigen neueren Ergebnisse überholt sein (vgl. auch S. 172/3).

Die Ergebnisse von SCHULZ, ELLEMAN-WILMAN und RHODIN, sowie die erstaunlichen Orientierungsbefunde von SHUZO MIYAKE und MIEKO KUBO (128) (vgl. S. 217) zeigen, daß dünnste Aufdampfhäute (≥ 100 Å) offenbar recht ungewöhnliche Eigenschaften besitzen, und zwar erhöhte diffusive Beweglichkeit der Gastteilchen auf der Trägerebene und erhöhte bis fast unspezifische Orientierbarkeit durch den Träger. In der Tat kann von normaler Orientierung bei Aufwachsung von LiF auf KBr, d. h. bei mehr als 50 % Ausweitung aller Gastperioden, kaum noch gesprochen werden. Derartige vom Trägerfeld erzwungene Orientierungen dünnster Gasthäute haben offenbar sehr erhöhten Energiegehalt, sind erhöht beweglich und werden offenbar mehr von den Potentialmulden der Trägerebenen bestimmt, als von den eigenen Kristallbildungskräften. Mit anderen Worten: Ihre Orientierungen sind mehr erzwungene als eigene Ordnungszustände. Sie gehören zu den unter DIIa2,3 behandelten sub-kristallinen Zuständen. Erst wenn die einzelnen Kristallite so groß geworden sind, daß ihr Energieinhalt praktisch gleich der Gitterenergie U wird, verliert sich der erzwungene Ordnungszustand der Gastschichten unter Ausbildung einer eigenen Kristallordnung. Das ist gemäß Versuch bei ~ 100 Å im allgemeinen der Fall. Bei dieser Schichtdicke entscheidet es sich also erst, ob der Gastkristall endgültig orientiert weiter wächst — geeignete technische

Bedingungen natürlich vorausgesetzt — oder ob die erzwungene Ordnung der ersten Gastschichten unter Energiefreigabe in eine unorientierte Eigenordnung der Kristallite umklappt. Die teils erstaunlichen Orientierungsbefunde an dünnsten Aufdampfschichten, die die bisherigen vielfältigen Erfahrungen und Gesetzlichkeiten über Kristallorientierung geradezu aufzuheben schienen, gelten also nur für den Bereich $\leq 100 \text{ \AA}$ Schichtdicke.

Von den genannten Autoren wird ferner mehrfach angegeben, daß anfänglich orientiert gewachsene Gastschichten bei Überschreiten der 100 \AA -Grenze spontan desorientierten und in einen wirren Kristallitenhaufen übergingen.

2. Anpassungserscheinungen: Erzwungene Positionen der Gastbausteine sind von FINCH u. Mitarb. (81—83), MEHL u. Mitarb. (89), COCHRANE (90) und NATTA (91) auch direkt nachgewiesen worden. Sie fanden, daß allerdünnste Aufdampfschichten ($\leq 100 \text{ \AA}$) von Metallen und Oxyden dem Träger angepaßte verkleinerte oder geweitete Periodenlängen besitzen, während die Abstände im Trägergitter selber praktisch unverändert bleiben. Die Längenänderungen sind für die unmittelbare Kontaktnetzebene des Gastgitters am stärksten, sie klingen mit Entfernung von der Trägerebene rasch ab, und zwar gemäß EVANS und WILMAN nach einem Parabelgesetz unter Ausgleichung eines Teiles der Verspannungen durch „rotational slip“ (187, 188). Die trägernahen Gastebenen sind also, je nach Toleranzbeanspruchung, mehr oder weniger stark verspannt, ein Ergebnis, das zwar bisher nur für Metalle und Oxyde nachgewiesen worden ist, das aber wohl allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf.

b. Mosaikbau der Gastschichten und Kontaktbezirk der Verwachsung

Wie stellt sich auf Grund der bisherigen Ergebnisse nun der Aufbau der ersten Trägerebene einer Orientierung dar? Wir wollen den Vorgang zunächst eindimensional betrachten. Hierzu legen wir ein affines Periodenpaar mit 2,5 %, 5 %, 10 % und 20 % linearer Abweichung zugrunde. 2,5 % und 5 % als typische Werte von Hauptperioden der Verwachsung, 5 % und 10 % als typische Werte von Nebenperioden der Verwachsung und 20 % als allgemeine mittlere Toleranzgrenze für Ionen- und Dipolstoffe. Als Bausteine seien auf Seiten des Trägers Ionen, auf seiten des Gastes polare Gruppen (OH , NH_2 usw.) angenommen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 korrespondierenden Netzpunkten ist dann $\varepsilon_p = \frac{e \cdot \mu}{r^2} \cdot \cos \varphi$ (vgl. S. 192).

Sie nimmt also mit dem \cos der Momentrichtung der polaren Gruppe ab, ist für $\varphi = 0^\circ$ am größten (Momentrichtung \perp Trägerebene) und ändert sich nur unwesentlich zwischen $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 20^\circ$. Die Ionenkette des Trägers sei gleichnamig aufgeladen, ihre Periode sei 4 \AA . Die korrespondierende Gittergerade des Gastes sei von gleichartigen polaren Gruppen besetzt, ihre Periode sei 2,5 % bzw. 5 % bzw. 10 % bzw. 20 % kleiner als die Trägerperiode, also $3,9 \text{ \AA}$ bzw. $3,8 \text{ \AA}$ bzw. $3,6 \text{ \AA}$ bzw. $3,2 \text{ \AA}$. Der Schwerpunktabstand zwischen Trägerkette und Gastkette sei 3 \AA . Das ergibt insgesamt etwa die Maßverhältnisse der Orientierung von Alizarin oder $\text{C}_6\text{Br}_5\text{OH}$ auf (001)-NaCl längs [110]-NaCl als Trägerkette (Periodenabstand auf [110]-NaCl = $3,98 \text{ \AA}$;

Abstand $\text{OH} \dots \text{Cl}^- = 1,35 + 1,81 = 3,16 \sim 3 \text{ \AA}$). Die Grenzdeformierbarkeit der einzelnen Bindungsrichtung sei gemäß den allgemeinen Toleranzerfahrungen zu 20 % linearer Abweichung angenommen, d. i. bei 3 \AA Abstand der korrespondierenden Perioden voneinander $\sim 15^\circ$ Abweichung der Valenzrichtung von der Periodennormalen. Mit diesen Voraussetzungen, die mittleren tatsächlichen Bedingungen entsprechen, ergeben sich dann, in Weiterentwicklung einer größeren früheren Darstellungsweise des Verf. (vgl. die Fig. 20—22), die in Fig. 31a—c dargestellten Verhältnisse für eindimensionale Keimbildung.

Fig. 31a: Die lineare Periodenabweichung betrage 20 %, die entsprechende Abweichung der Bindungsrichtungen ist dann $\sim 15^\circ$. Die Trägerebene und damit der ausgewählte Gitterstab sei gemäß B II b reichlich mit Positionen erhöhten Adsorptionspotentials versehen. Dann setzen sich die OH-Gruppen des Gastes zunächst unmittelbar auf die O-Positionen des Trägers (s. Fig). Von jeder O-Position erfolgt der Fortbau beiderseits zur Kette (s. B II b), die jedoch wegen Erreichung der Grenzabweichung mit dem ersten Kettenglied beiderseits wieder abbricht. Der erste Gitterstab des Gastes besteht somit nur aus jeweils 3 in unmittelbarem Zusammenhang miteinander und mit den korrespondierenden Trägerpunkten stehenden Gastteilchen, eine Gruppierung, die sich dann in dichter oder weniger dichter Folge zum Stab aneinanderreihet. Eine solche zusammenhängende Gast—Wirt-Gruppe wollen wir als **Kontaktbereich** bezeichnen. Fig. 31a zeigt eine dichteste Folge solcher Dreier-Kontaktbereiche und die notwendige Lockerstelle zwischen je 2 Kontaktbereichen. Diese Lockerstelle kann, wie in der Zeichnung der Fall, als Leerstelle gedacht oder, wie Position 2', von einem weiteren trägerfreien Gastbaustein 3' eingenommen werden (nicht gezeichnet). Bei Annahme einer Leerstelle entsteht eine Vakuumlockerstelle, bei Annahme eines

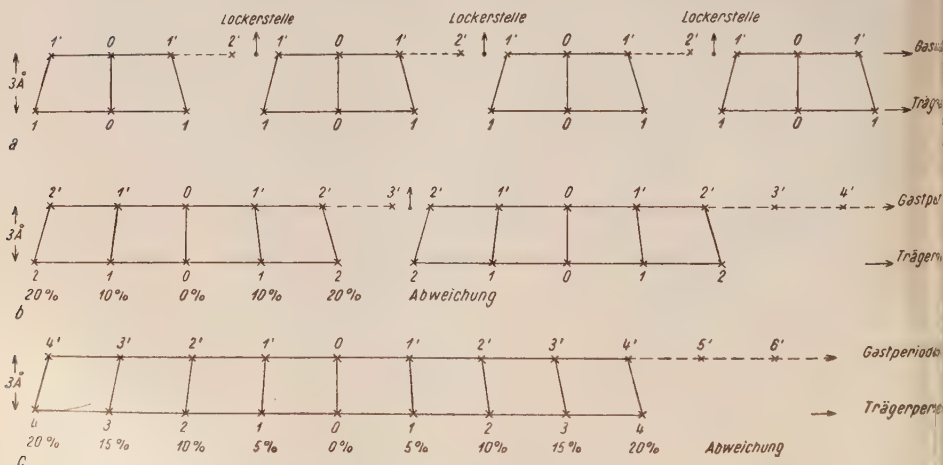


Fig. 31a—c. 1-dimensionale Keimbildung bei 20 % bzw. 10 % bzw. 5 % Toleranzabweichung. Kontaktbereiche aus 3 bzw. 5 bzw. 9 Bausteinen.

Bausteines 3' wegen Platzmangels (vgl. Periodenlänge!) eine Keilwirkung, die die recht dürrig auf dem Träger verankerten Dreier-Kontaktbereiche kaum vertragen dürften, so daß eine Leerstelle als Lockerstelle wahrscheinlicher ist. Es kann überdies wohl allgemein angenommen werden, daß ein Dreier-Kontaktbereich auch ohne zusätzliche Beanspruchung wenig stabil ist, zumal 2 der 3 Bausteine die gerade noch erträgliche Grenzabweichung von 20 % aufweisen. Es ist also wenig wahrscheinlich, daß auf der Basis von Dreier-Kontaktbereichen Orientierungen zustande kommen in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung.

In Fig. 31 b ist die lineare Abweichung der korrespondierenden Gitterperioden auf 10 % verringert. Die Kontaktbereiche bestehen jetzt aus je 5 Bausteinen. Die Verhältnisse an den Grenzen zweier Kontaktbereiche sind dieselben wie vorher, nur ist der prozentuale Anteil der Lockerstellen und damit ihr Einfluß erheblich geringer geworden. Es sei dahingestellt, ob solche Fünfer-Kontaktbereiche bereits zu Orientierungen führen können. Die allgemeine Erfahrung zeigt, daß Orientierungen, bei denen nur eine affine Gitterrichtung mit 10 % linearer Toleranz auftritt, kaum vorkommen, wohl aber gibt es zahlreiche Beispiele, bei denen 2 gleichwertige affine Gitterrichtungen mit je 10 % linearer Toleranz vorhanden sind (Alkalihalogenide aufeinander), doch besteht der Kontaktbereich in diesem Falle nicht eigentlich aus 5, sondern aus $5 \times 5 = 25$ Bausteinen.

In Fig. 31 c ist die lineare Abweichung der korrespondierenden Gitterperioden abermals halbiert worden und beträgt nun 5 %. Der Kontaktbereich ist dementsprechend auf 9 Bausteine angewachsen. Zwar befindet sich auch jetzt zwischen 2 Kontaktbereichen jeweils eine Lockerstelle, aber ihr prozentualer Anteil ist nunmehr recht gering geworden (1 : 9) und dürfte die fest auf der Trägerebene verankerten Neuner-Kontaktbereiche kaum noch gefährden. Ein solcher linearer Kontaktbereich dürfte energetisch schon recht stabil sein und in Übereinstimmung mit der Erfahrung gute Orientierung veranlassen können.

Für 2,5%ige lineare Periodenabweichung der korrespondierenden Gitterstäbe bestände der Kontaktbereich bereits aus 17 Bausteinen, für 2 % Abweichung aus 21 Bausteinen usw.

Nach Vorstehendem baut sich die erste Gastnetzebene auf aus mehr oder weniger dicht aneinandergereihten, sehr kleinen Bereichen vollständiger Verwachsung, den „Kontaktbereichen“. Zwischen ihnen sind, zum Ausgleich der Längenunterschiede der verwachsenden Perioden, „Leerstellen“ als einfachste Fehlordnungsorte (65, 67) angenommen worden. Die Größe der Kontaktbereiche und mit ihr Orientierungsgüte und Verknüpfungsfestigkeit wechseln, wie gezeigt wurde, vor allem mit der Toleranz, weniger stark auch mit der Natur der verknüpfenden Kräfte, mit dem Anregungszustand der Partner und mit dem Medium, aus dem die Gastphase abgeschieden wurde. Makro-Orientierung ist hiernach nur bei genügend großen Kontaktbereichen, d. h. im allgemeinen also bei nicht zu großen Toleranzen, möglich.

Das so erhaltene, stark schematisierte Bild vom Aufwachungsmechanismus bedarf natürlich der Ausgestaltung. So wird die Größe der Kontaktbezirke innerhalb ihrer jeweiligen Grenzgröße schwanken, etwa durch

Selbstbegrenzung bei zu dichter Streuung der Keimstellen. Die Kontaktbereiche können ohne Verankerung mit dem Träger auch über ihre Grenzgröße hinauswachsen und damit zu einem geschwächten Verknüpfungsverband führen.

Das bisherige sehr statisch-geometrisch gedachte Bild hat schließlich noch die molekulartheoretischen Grundlagen der Abschnitte B, II, b c über Kristallwachstum und orientierte Keimbildung sowie über die „lattice rotations“ (187, 188) zur Voraussetzung. Insbesondere wird angenommen, daß die Trägerebene im allgemeinen ausreichend mit Positionen erhöhten Adsorptionspotentials versehen ist und daß orientierter Absatz einer Substanz auf einem artfremden Träger stets eine mehr oder weniger starke Überhöhung des Anlagerungspotentials über jenes der eigenen Trägerbausteine verlangt. Die molekularen Vorgänge bei Bildung eines orientierten Keimes auf einem artfremden Träger verlaufen also nicht mehr nahe dem Gleichgewicht, wie das ideale Eigenwachstum, sondern, unter Überspringung der schwachen Potentialschwellen, über die Positionen höheren Adsorptionspotentials. Vergegenwärtigt man sich weiter, daß die Bausteine der ersten Gastschichten dem Einfluß des Trägerfeldes allgemein stark nachzugeben pflegen (vgl. S. 170/1) und daß der Diffusionsfluß der Gastteilchen längs gleichförmig aufgeladener und dicht besetzter Trägerperioden sehr begünstigt ist (Talwege des Potentialgebirges der Trägerebene gemäß B, III, g), so darf man wohl annehmen, daß der erste Bildungsschritt einer Gastphase mit ausgeprägter Hauptperiode der Verwachsung dem beschriebenen linearen Mosaikbau grob etwa entsprechen wird.

Beim Übergang vom einzelnen Gitterstab zur ebenen Schar kommt als neues Moment die seitliche Zuordnung der Kontaktbereiche hinzu. Sie ist bei Dreier-Kontaktbereichen praktisch regellos, nimmt aber schon bei Annahme starrer Bausteinpositionen, mehr noch bei Berücksichtigung ihrer stark erhöhten Beweglichkeit in der ersten Gastsschicht, mit Vergrößerung der Bereiche mehr und mehr den Charakter einer homogenen Periode an und wird damit zur Nebenperiode der Verwachsung.

c) ROYER-Verwachsungen — Komplexverwachsungen

Bei den bisherigen Betrachtungen zum Wachstumsmechanismus ist im allg. an „vollständige“ Träger-Gast-Ebenen und ihre Unterfälle (B, II, c) gedacht worden. Bei ihnen liegen die Hauptbindungsrichtungen in der Ebene. Sie können demgemäß in einfacher Bausteinschicht wachsen und stabil bestehen (62—64). Sie sind nach außen bestmöglichst abgesättigt. Bei Verwachsungen nach solchen „vollständigen“ Netzebenen besteht die Kontaktschicht im idealen Grenzfall also nur aus der Berührungszone zweier einfacher Partnerebenen. Beispiele dieses Typs sind sehr zahlreich: PbS—NaBr; KJ auf Glimmer; Harnstoff auf (001)-NaCl bzw. auf NH_4Br ; Alizarin auf NaCl. Sie wurden zuerst von L. ROYER strukturell allgemeiner behandelt. Wir wollen sie daher als „einfache“ oder „ROYER“-Verwachsungen bezeichnen. Außer ihnen gibt es noch Verwachsungen, bei denen mehrere Netzebenen von Träger und Gast miteinander in unmittelbare Wechselwirkung treten („unvollständige“ Netzebenen STRANSKI's;

4-Schicht NIGGLI's — 189). Bei ihnen wirken die Hauptbindungsrichtungen überwiegend aus der Träger- bzw. Gastebene heraus (Scheinfläche NIGGLI's — 165, S. 357). Sie sind demgemäß in hohem Maße unabgesättigt und anlageungsaktiv. Das führt im allgemeinen zu stärkeren Polarisierungen und Kontrapolarisationen der Träger- und Gastbausteine aufeinander und damit zu komplexartigem Bau der nunmehr mehrere Netzebenen umfassenden Kontaktschicht. Wir wollen solche Verwachsungen daher als „Komplex“-Verwachsungen bezeichnen (vgl. auch S. 173/9). Vertreter dieser Komplexverwachsungen sind naturgemäß unter den Partnern der zahllosen anorganischen, anorganisch-organischen und organischen Komplexbildnern und Assoziaten zu suchen. Wie die Verwachsungen NaCl-Harnstoff und $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ zeigen, sind jedoch keineswegs alle Orientierungen zwischen Komplexpartnern bzw. zwischen Partnern von Assoziaten „Komplexverwachsungen“ im vorstehenden Sinne. Die meisten gehören vielmehr zum ROYER-Typ. Beispiele für Komplexverwachsungen sind: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ bzw. K_2SO_4 —Ponceaurot bzw. Harnstoff auf (111)—NaCl bzw. NiO auf (11 $\bar{2}$ 0)-Korund. Nicht zu den Komplexverwachsungen hingegen gehören, trotz Befähigung zu Komplex- bzw. Assoziatbildung in der Lösung, die Orientierungen von Harnstoff auf (100)-NaCl, Chloranil auf (001)-Anthrazen (vgl. auch 190b) u. a.

Bei allen angegebenen Komplexverwachsungen ist die Bausteinkonfiguration in den korrespondierenden Netzebenen von Träger und Gast derart, daß bei der angegebenen Zuordnung die Bildung stabiler Komplexe geometrisch bereits weitgehend vorbereitet ist. Man kann daher erwarten, daß Verwachsungen dieses Typs vor den ROYER-Verwachsungen in mancherlei Weise ausgezeichnet sein werden. Das ist auch der Fall, wie gezeigt werden soll:

a) Reaktionserleichterungen. Bei der Orientierung von NiO auf verschiedenen natürlichen und angeschliffenen Flächen eines Korundeinkristalles fanden THIRSK und WHITMORE, daß Verwachsung und Spinellbildung auf (11 $\bar{2}$ 0) deutlich unterhalb 900°C einsetzten, auf (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (0001) und irrationalen Flächen hingegen erst oberhalb dieser Temperatur (122). Sie erklären diesen interessanten Befund durch die dargelegte konfigulative Reaktionserleichterung auf (11 $\bar{2}$ 0). Zweidimensionale Träger-Gast-Reaktion und Spinellbildung benötigen auf (11 $\bar{2}$ 0) also offenbar einen niedrigeren Anregungszustand (Auflockerungsarbeit) der Träger-ebene als auf den anderen Flächen mit ROYER-Verwachsung. Auf (11 $\bar{2}$ 0) haben die Trägerbausteine im Sinne der Ergebnisse von WOLLAN & HARVEY u. a. (191) also geringere Bindungsfestigkeit oder größere Schwingungswerten als auf den anderen Richtungen, so daß sie auf ersterer den kontrapolarisierenden Einflüssen des Gastpartners stärker unterliegen bzw. ihnen stärker nachgeben. Reaktionskinetik und Keimbildungsmechanismus auf „vollständigen“ und „unvollständigen“ Flächen unterscheiden sich also deutlich voneinander. Für jene ist die Bildung des zweidimensionalen Keimes im Sinne VOLMERS der primäre und beherrschende Wachstumsschritt, diese suchen primär die molekularen Träger-Gast-Komplexe zu bilden und sind somit sowohl einem vertikalen als auch einem tangentialen Aggregierungsprinzip verpflichtet.

β) Trachtbeeinflussung: Harnstoff läßt sich aus geeignetem Dispersionsmedium orientiert auf (001), (111) und vermutlich noch anderen Flächen des NaCl abscheiden (vgl. S. 161/3). — Wässrige NaCl-Harnstoff-Lösungen sind stark komplexbildend. — Harnstoff vermag in wässriger Lösung (111)-NaCl, nicht aber andere NaCl-Flächen, stark zu bremsen (76) und erzeugt dadurch die bekannte Oktaedertracht des NaCl. Aus den vorstehenden drei Feststellungen folgt, daß die Befähigung einer bestimmten Gastphase, sich auf einem Träger orientiert abscheiden zu können, keine hinreichende Bedingung für Trachtänderung sein kann (vgl. auch S. 163). Was unterscheidet also die trachtaktive Verwachsung von Harnstoff auf (111)-NaCl von den anderen, trachtinaktiven? Offenbar, wie schon BUNN (57) und STRANSKI (63) für Harnstoff vermuten und wie H. SEIFERT (193) neuerdings auch für Glykokoll diskutiert, die oben dargelegte Besonderheit der Komplexgruppierung auf (111)-NaCl, die unter Versuchsbedingungen, bei denen Harnstoff beständig ist, zu orientierter Aufwachsung führt, unter ungünstigen Bedingungen nur zu temporärer orientierter „Komplex“-Adsorption (also ohne Einbau) und damit zu starker Wachstumshemmung. Infolge der starken Bindungsfestigkeit dieser bereits in Lösung bestehenden Komplexgruppierung (192) wird dann leicht verständlich, daß es den Na^+ - bzw. Cl^- -Ionen der Lösung auf (111) besonders schwer gemacht wird, die Aufwachsungskomplexe und die Lösungskomplexe wieder aufzuspalten (vgl. auch 194) und daß sie dazu wohl nur in der Lage sind wegen der ungewöhnlich starken Löslichkeit von Harnstoff in Wasser. Hierbei erscheint es sekundär, ob Harnstoff oder NaCl-Harnstoff- H_2O oder ein Harnstoffhydrat unmittelbar aufwächst. Die aufwachsende Phase wird gegen (111)-NaCl stets eine mit Harnstoffmolekeln besetzte, (101)-Harnstoff-artige Besetzung aufweisen. Die Trachtänderung eines wachsenden Kristalls ohne Einbau der Gastsubstanz ist hiernach also als „temporäre orientierte Komplex-Adsorption quasimolekularer Gastphasen“ zu verstehen (vgl. auch D, II, 2, 3).

Trachtänderung kann jedoch auch auf orientierter Aufwachsung mit bleibendem Einbau der Gastphase beruhen. Beispiele bilden vor allem die partiell-isomorphen Mischsysteme, etwa die Eisensalmiakgruppe, K_2SO_4 -Kristallponceau, Methylrot-Phthalsäure und andere, vor allem organische Systeme, deren Trachtänderung sich z. T. im einfachen mikroskopischen Kristallisationsversuch leicht darstellen und durch gesteuerte Gastzumischung fast beliebig steigern und hemmen läßt (6b).

γ) Auf orientierter Komplexadsorption dürften auch die ausgeprägten Fälle von Mitreißvorgängen (Mitfällungen, chromatographische Selektionen, Sammler- und Drückerprozesse der Flotation) beruhen. Hierbei ist es gemäß D, II, c ohne Belang, ob der Träger makro- oder mikrokristallin ist oder ob er, wie bei der Flotation löslicher Salze in gesättigten Lösungen, nur in Form von subkristallinen Kristallisationskernen oder gar nur von Nahordnungsbereichen vorliegt.

δ) Diagnostisch aussichtsreiche, wenngleich bisher kaum genutzte Möglichkeiten orientierter Komplexadsorption bergen die neuerdings analytisch so wichtig gewordenen inneren Komplexsalze der stärker komplexaffinen Metalle mit organischen Farbreagentien (195). Beispiele bilden die

Farblacke des Alizarins mit Al, Fe und Sn (87b) und die Farbkomplexe vor allem der Schwermetalle mit Oxin, Kupferron, Dithizon, Dimethylglyoxim u. a. Diesbezügliche Orientierungsbeispiele sind zwar schon bekannt, so von Alizarin mit Sb_2S_3 , ZnS und SnO_2 (87b, 75a, c, d), desgl. von Oxin mit verschiedenen anorganischen Trägern (61a), doch dürften sie sämtlich zum ROYER-Typ gehören, also keine tiefer greifenden Wirkungen auf Träger und Trägerebene verursachen.

Nach Vorstehendem sind also zwei Konfigurationstypen der Kontaktschicht orientierter Verwachsungen zu unterscheiden. Die „Komplexverwachsungen“, bei denen jeweils mehrere Netzebenen der Partner (Δ -Schicht) am Verwachsungsverband teilnehmen und bei denen die wechselwirkenden Träger- und Gastbausteine stärkere Polarisations- und Kontrapolarisationseffekte aufeinander ausüben (Verknüpfung durch Komplexbildungskräfte i. w. S.) und die „ROYER-Verwachsungen“, bei denen nur jeweils eine Netzebene, vollkommen oder partiell (B, II, c) die Verknüpfung unmittelbar besorgt und bei denen die wechselwirkenden Gitterkräfte einander nur mäßig beeinflussen (Verknüpfung durch beiderseits nahe gleichartige Gitterkräfte oder durch mäßige Induktionen, z. B. Polinduktion, Dipolinduktion, Bildkräfte usw.).

Zwischen beiden Grenztypen sind, bei der außerordentlichen stofflichen und Bindungs-Vielgestaltigkeit der verwachsenden Partner, natürlich Übergänge anzunehmen, Übergänge der Metrik von den vollständigen zu den unvollständigen Gitterebenen, Übergänge der Verknüpfung von nahe gleichartig gebundenen Partnern über die vielfältigen Formen der Induktionsverknüpfungen bis zu den extremen Komplexbindungen. Welcher Verwachsungsverband in einem betrachteten Orientierungsfall tatsächlich vorliegt, kann im allgemeinen also nur die sorgfältige morphologische und strukturelle Analyse ergeben. Diesbezügliche Untersuchungen sind bisher noch sehr spärlich.

IV. Zur Technik der Erzeugung orientierter Abscheidungen

a) Der Träger (cristal porteur; substrate crystal)

Die Wege zur Gewinnung geeigneter Trägerflächen sind vielfältig. Verwendung fanden: Definierte Spaltflächen, natürliche und durch Züchtung erhaltene Wachstumsflächen (11, I, 18, 24, 32, 39), orientiert angeschliffene Flächen (122, 132, 133, 157, dgl. NEUHAUS u. Mitarb.), zylindrische Träger (NEUHAUS u. Mitarb.), kugelförmige Träger (M. SETTELE — 166; KOSSEL u. Mitarb. — 113), einkristalline Aufdampfhäute (NEUHAUS, JOHNSON), polykristalline Wachstumsoberflächen (JOHNSON), polykristalline Abreißflächen (BRANDSTÄTTER). Für sie alle gelten die gleichen allg. Forderungen: kristallographische Definiertheit, peinliche Sauberkeit, Ebenheit und bei Lösungsabsatz: Benetzbarkeit durch die Gastlösung.

Die besten Erfolge wurden allgemein auf Spaltebenen erzielt, aber nur, wie schon FRANKENHEIM beobachtete, wenn sie peinlichst sauber und möglichst frisch waren; nach eigenen Erfahrungen müssen sie auch möglichst vollkommen sein. Frische Spaltflächen können im allgemeinen ohne weitere Vorbehandlung für jegliche Form des Gastabsatzes benutzt

werden. Gealterte Spaltflächen oder Wachstumsflächen bedürfen hingegen stets einer sorgfältigen Reinigung mit einem „chemisch“ angreifenden Agens. Eine orientierungs-inaktiv gewordene Calcit- oder Muscovitfläche z. B. ließ sich nicht durch bloße Entfettung mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen und nachfolgende Behandlung mit Alkohol und destilliertem Wasser orientierungsaktiv machen (1; 29). Offensichtlich bleiben infolge Bildung schwerlöslicher Ca-Fett-Verbindungen stets geringe Fetts Spuren zurück, die wie z. B. Fuller (196) gezeigt hat, schon in monomolekularer Schicht den Orientierungseffekt stark stören bzw. ganz aufheben. Auch Trägerebenen, die durch orientiertes Anschleifen hergestellt werden, bedürfen nach RHODIN (133), ELLEMAN und WILMAN (132), sowie nach den Erfahrungen des Verfassers, stets sorgfältiger chemischer Nachätzung bzw., bei wasserlöslichen Trägern, nachfolgender Anlösung und Glättung, wenn sie brauchbare Orientierungseffekte ergeben sollen. Daß die Art der Ätzung die Mikroprofilierung der jeweiligen Trägerfläche und damit die Art der Orientierung des Gastes erheblich beeinflussen kann, zeigte besonders E. MENTZEL (113).

Eine Abart der Spaltung bildet die Erzeugung frischer Oberflächen durch Abreißen des Deckgläschens von einem Mikroschmelzpräparat (96). Leider sind die so erzeugten Oberflächen weitgehend undefiniert, ihre evtl. Orientierungsbeziehungen zu Gastphasen daher schwer auswertbar. Es darf auch nicht übersehen werden, daß die auf diesem Wege erhältlichen, sehr kleinen Flächenbereiche oft Mikrostrukturen besitzen, die nach JOHNSON (86b) rein morphologisch schon zu linienartiger Anordnung der Gastphasen führen können (Pseudo-Orientierungen).

Allgemeine Reinigungsverfahren für Trägerflächen: Als naß-chemische Verfahren empfehlen sich Entfettung (Äther, Trichloräthylen u. a.) mit anschließender Ätzung, gründlicher Spülung und Trocknung bzw. bei guter Löslichkeit des Trägers, Anlösung mit nachfolgender Lösungsglättung. Bei Abscheidung aus der Dampfphase, sei es in Luft oder im Hochvakuum, haben sich als Reinigungsverfahren Trägererhitzung oder Glimmung weit besser bewährt als Naßreinigung. Bei elektrolytischem Absatz des Gastes ist vorherige elektrolytische Anlösung notwendig und bei Schmelzabsatz dementsprechend vorherige leichte Anschmelzung. Trotz aller künstlichen Bemühungen, einwandfreie Trägerebenen zu erhalten, wird die jeweilige Wachstumsoberfläche einer homogen wachsenden Kristallart in einer dispersen Phase, stets unendlich viel störungsfreier sein und gleichgewichtsähnlicher wachsen, als jede Gastphase, die auf artfremder Trägerebene wachsen muß, also notwendigerweise mit einer Inhomogenität des Wachstumsprozesses einhergeht. Auch die vollkommensten Trägerebenen werden gegenüber dem artfremden Gast also noch reich an Störquellen aller Art sein und eine mehr oder weniger statistische Keimstreuung statt eines geordneten KOSSEL-STRANSKI-Wachstums erwarten lassen.

Welchen Einfluß z. B. geringste Verunreinigungen haben können, möge das folgende Beispiel zeigen: Bei dem Versuch, NaCl aus wässriger Lösung orientiert auf PbS abzuscheiden, beobachteten SLOAT und MENZIES (70) im allgemeinen sehr schlechte Benetzbarkeit der PbS-Trägerebenen verschiedenster Herkunft durch die wässrige NaCl-Lösung (Randwinkel-

messung). Eine Äthanol-haltige Gastlösung bewirkte zwar gute Benetzbarkeit des Trägers, aber dennoch schlechte bzw. keine Orientierung. Da eine Untersuchung zahlreicher Bleiglanze die Anwesenheit dünnster Reaktionshäute auf Spalt- wie Wachstumsebenen nachwies und sorgfältigste Bestimmungen der Kapillarkonstante von NaCl ergaben, daß auch reinste Proben (p. a.) noch Fettspuren enthalten müssen, wurden Träger und Gast umgeschmolzen. Eine hiernach vorgenommene erneute Benetzungsprobe ergab ausgezeichnete Benetzung des Trägers auch durch die wässrige NaCl-Lösung! Die Hydrophobie des Bleiglanzes ist hiernach also keine Eigenschaft der Kristallart an sich, sondern eine Folge feinsten Reaktions- und Adsorptionshäute!

Von großer Wichtigkeit für das Zustandekommen von Orientierungen ist, nach den Erfahrungen des Verfassers, auch die molekulare Glätte der Trägerflächen. So ergaben, unter sonst vergleichbaren Verhältnissen, die vollkommensten Spaltebenen allgemein auch die besten Orientierungsbefunde, sowohl hinsichtlich des Prozentanteils an orientierten Kriställchen als auch hinsichtlich deren Orientierungsstrenge. Terrassenränder und Inhomogenitätsbereiche geben zwar allgemein Anlaß zu bevorzugter Keimbildung, aber im allg. nicht zu Bildung echt orientierter Keime (vgl. jedoch 86b). Entsprechend ergaben künstlich angeschliffene Flächen, etwa (111) bzw. (110) der Alkalihalogenide, erst gute Orientierungsbefunde, wenn sie nach dem Anschleifen durch Wasserpolutur quasi-molekulare Glätte erlangt hatten, während geätzte Flächen i. allg. nur auf den neu entstehenden ebenen Ätzbereichen orientierten. Aus diesem Verhalten läßt sich folgern, daß der Orientierungsvorgang eine durch das Trägerfeld weitgehend gesteuerte Fortwachsung des Gastes auf dem Träger ist, die durch Störungen des Oberflächenreliefs abgebrochen wird.

b) Der Gast (dépôt; deposit)

Die Abscheidung der Gastsubstanz ist nach den verschiedensten Methoden vorgenommen worden, z. B. durch Auskristallisation aus Lösung, durch Aufdampfung, aus Schmelze, elektrolytisch, durch mechanische Aufstreichung, durch oberflächliche Reaktion des Trägers (Anlaufhäute, Reaktionshäute).

Das älteste Abscheidungsverfahren ist die Auskristallisation aus Lösung, die erstmals von FRANKENHEIM benutzt wurde (11) und seitdem, in vielfacher Abwandlung, immer wieder angewendet worden ist. FRANKENHEIM tauchte den ganzen Trägerkristall in eine übersättigte Gastlösung und ließ das Lösungsmittel abdunsten. BARKER (29) ließ die als Tropfen auf den Träger aufgebrachte Gastlösung eintrocknen. In beiden Fällen bilden sich Gastkristalle nach zwei ganz verschiedenen Keimbildungsmechanismen, erstens durch ionogenen Antransport zur Trägeroberfläche und ionogenem Anbau auf ihr, zum andern durch Keimbildung an der Flüssigkeitsoberfläche. Nur erstere Keime wachsen, geeignete Partnerwahl vorausgesetzt, im Kontakt mit der Trägerebene und demgemäß orientiert. Letztere sind für Orientierungseffekte durch die molekulären Trägerfelder viel zu groß und setzen sich ganz beliebig ab. Die zwei vorstehend angegebenen Abscheidungsverfahren der Gastphase werden also stets zahlreiche Irrläufer pro-

duzieren, die das Orientierungsbild verwirren. Um dies zu vermeiden, hat L. ROYER (1) die Gastsubstanz in Form eines heiß gesättigten Tropfens auf den Träger aufgebracht und ihn zur Vermeidung von Abdunstung und Bildung von Oberflächenkeimen mit einem Plangläschen abgedeckt. Die Keimbildung erfolgt nunmehr im wesentlichen infolge der Abkühlung der Gastlösung am Kontakt mit dem kälteren Träger, also unmittelbar an der Trägeroberfläche. Die Geschwindigkeit des Gastabsatzes ließ sich durch geeignet vorgegebene Anfangssättigung und Anfangstemperatur der Gastlösung befriedigend steuern.

Die Herstellung orientierter Abscheidungen von LiNO_3 auf Spaltflächen von FeCO_3 und MnCO_3 ($H > 4!$) gelang ST. KREUTZ (39) erst nach längerem Eintauchen der frischen Spaltkörper in die siedende Gastlösung. Mit diesem Verfahren wird zunächst eine gute Reinigung der Trägerfläche erzielt. Es bedeutet darüber hinaus aber eine Erhöhung des Anregungszustandes der Oberflächenbausteine des mittelharten und damit wenig orientierungsbereiten Trägers gemäß B, III, g. Der Einfluß der hier unbewußt angewendeten Aktivierung ergibt sich wohl am besten aus der Tatsache, daß Orientierungen auf den genannten Trägern vorher wie nachher vielfach versucht worden sind, in den weitaus meisten Fällen aber erfolglos blieben.

Dieselbe Kombination von intensiver Ätzreinigung und thermischer Anregung der Trägeroberfläche benutzte auch F. BECKE bei der Erzeugung orientierter Abscheidungen von PbCl_2 auf PbS (32).

Neben dem Lösungsabsatz ist die Abscheidung aus der Dampfphase das häufigst benutzte Orientierungsverfahren. Es wurde als Mikroheiztischverfahren bereits von O. LEHMANN angewandt (30) und ist in dieser Form insbesondere von A. NEUHAUS u. Mitarb. seit 1941 (87b) laufend und mit bestem Erfolg benutzt worden. Die Verfahren der Verdampfung und Wiederabscheidung des Gastphase sind überdies in Gestalt der „Vakuumverfahren“ die theoretisch übersichtlichste Methode und daher zur Klärung des Orientierungsmechanismus grundsätzlich besser geeignet als das zwar technisch einfache, theoretisch aber völlig undurchsichtige Lösungsverfahren. Man hat es daher mit bestem Erfolg auf Verwachsungen der verschiedensten Substanzgruppen angewendet, z. B.: Metalle — Minerale (77—80; 112, 133); Metalle — Metalle (81—83; 89; 92); Salze — Minerale (130; 132; 87); organische Substanzen — Minerale (75; 61; 95). Die hierbei benutzten Apparate sind naturgemäß je nach Substanz und Fragestellung verschieden (Näheres s. 77—80; 81—83; 113; 132; 133). Die von NEUHAUS und NOLL seit 1942 benutzte und entwickelte Vakuumapparatur (87b) entsprach etwa der RHODIN'schen (133) und bedarf insoweit keiner besonderen Beschreibung. Abweichend von letzterer wurde jedoch statt eines anfänglich benutzten Kupferblockes ein V2A-Block als Wärme-Überträger benutzt, um höhere Träger-Temperaturen (bis $\approx 600^\circ$) zu erreichen (Kupfer beginnt im Hochvakuum bereits unterhalb 500°C erheblich zu verdampfen).

Wenig benutzt wurde bisher die Methode des Gastabsatzes aus Schmelze (30, 135, 136, 141) bzw. auf elektrachytischem Wege (92, 90, 119). Häufiger ist die Bildung orientierter Substanzabscheidung durch Erzeugung oberflächlicher Reaktionshäute bzw. Anlaufhäute auf einem Träger (insbes. Oxyd- und Halogenidhäute; vgl. B, III, f).

So groß die Zahl der bereits bekanntgemachten Orientierungsbeispiele auch bereits sein mag und so vielfältig die zur Verfügung stehenden Erzeugungsmethoden sind, so gering ist leider immer noch die Zahl der wirklich definierten und damit auswertbaren Beispiele. In vielen Fällen ist das methodisch bedingt. So liegt es in der Natur des Abreißverfahrens (96), daß die Trägerfläche i. allg. ungewiß bleibt. Bei Abscheidung des Gastes aus Lösung, vor allem bei Anwendung von viel Gastlösung, ist i. allg. damit zu rechnen, daß der Träger, und sei es noch so geringfügig, angelöst wird. In solchen Fällen ist die schließlich abgesetzte Gastphase aber nicht mehr identisch mit der ursprünglichen. So fand L. ROYER (1; 197), daß die BARKER'sche unnatürliche Ausweitung der Toleranzgrenzen der Alkalihalogenuide aufeinander (29) z. T. dadurch zu erklären ist, daß sich unbemerkt Mischkristalle statt der reinen Gastphase absetzten. Um diese oder andere Beeinflussungen des Orientierungseffektes zu bewirken, genügt es überdies vollkommen, daß nur die dem Träger unmittelbar aufliegenden Gastebenen Mischphasen sind! Submikroskopisch dünne, orientierte Spinellzwischen-schichten fanden z. B. THIRSK und WHITMORE (122) bei Abscheidung von NiO auf verschiedenen Netzebenen eines erhitzten Korundeinkristalls. Gerade bei Verwachsung von Partnern, die zu Komplexbildung bzw. Assoziatbildung neigen, ist naturgemäß immer damit zu rechnen, daß sich das Komplexsalz bzw. ein Assoziat statt der reinen Komponente absetzt. Um Fehldeutungen und fruchtlose Kontroversen zu vermeiden, sollte daher in solchen Fällen nie unterlassen werden, die Natur der abgeschiedenen Gastphase zu sichern (vgl. S. 158, 239).

Interessant ist auch die mehrfache Feststellung, daß die aktive Verwachsung bei Abscheidungsversuchen auf irrationalen Trägerebenen, in Übereinstimmung mit der Theorie (B, III, g), stets nach benachbarten niedrig-indizierten Ebenen erfolgte (1, 113, 132, 157). Es ist bei der Deutung orientierter Verwachsungsverbände also von den tatsächlichen Verwachsungsebenen auszugehen und nicht von morphologisch vorgetäuschten.

V. Orientierte Substanzabscheidung und Minerogenese

Orientierte Substanzabscheidungen sind in der Mineralwelt in Gestalt von orientierten Aufwachsungen, Einwachsungen und Verdrängungen in großer Zahl vertreten (20, 2, 4, 7, 8). Mit Hinblick auf die meist sehr komplexe stoffliche Zusammensetzung natürlicher Kristallisationsherde und die große Variationsbreite ihrer Zustandsbedingungen müßten orientierte Verwachsungen unter den mineralischen Paragenesen aber eigentlich viel häufiger sein, als tatsächlich der Fall. Entsprechend stellte z. B. P. RAMDOHR (8b; 198), gelegentlich der Beschreibung von erstmalig aufgefundenen orientierten Verwachsungen bzw. Verdrängungen Wolframit → Scheelit bzw. Scheelit → Wolframit und orientierter Entmischungen von Eisenglanz aus Wolframit fest, daß die strukturellen Bedingungen dieser Verwachsungen so einfach und für Orientierung so günstig sind, daß man (198; 8b S. 81) „über ihre Seltenheit erstaunt sein muß“. Der Autor weist zwar auf geringe Unterschiede der Bindungsart hin, möchte dem aber offensichtlich keine entscheidende Bedeutung zumessen. Entsprechend äußerte H. SCHNEIDER-

HÖHN²⁵⁾, daß die relativ geringe Zahl natürlicher Orientierungen wohl nur durch ein unbekanntes, der Orientierungsbildung entgegenstehendes Prinzip zu verstehen sei. Wir werden im folgenden, ohne damit das wichtige Problem „Orientierung und Minerogenese“ mehr als nur streifen zu wollen, zeigen, daß solche entgegenstehenden Prinzipie sich aus den in dieser Schrift dargestellten allgemeinen Erkenntnissen über orientierte Substanzverwachsung leicht ableiten lassen und daß natürliche Orientierungen auf dieser Grundlage als Test für ihre eigenen und die Bildungsbedingungen ihrer Paragenese ausgenutzt werden können. Vergewärtigen wir uns hierzu die Bedingungen für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen. Wir unterscheiden:

1. Strukturelle Bedingungen

- a) Hinreichende metrische Analogie (vgl. B, II, c)
- b) Hinreichende Wechselwirkungskräfte (vgl. S. 222 u. 181).

2. Allgemeine Wachstumsbedingungen — Sie müssen naturgemäß in jedem natürlichen wie künstlichen Orientierungsfall erfüllt sein.

- a) Molekular-reine Oberfläche des Trägers im Augenblick des Gastabsatzes. — Diese Bedingung pflegt bei syngenetischen Verwachsungen meist hinreichend erfüllt zu sein. Epigenetische Verwachsungen bedingen jedoch im allgemeinen einen Hiatus zwischen Trägerebenenbildung und Abscheidung der Gastphase und unterliegen damit vielfältigen Möglichkeiten für Trägerverunreinigung und demgemäß Trägerinaktivierung. Bei verschmutzter Trägerebene (Gas-, Ionen-, Fett-Adsorption ist Orientierung nur zu erwarten, wenn die Versuchsbedingungen des Orientierungsvorganges (Trägertemperatur, Lösungsmittel, Lösungsgenossen) zwangsläufig zu einer Reinigung des Trägers führen und die Träger-Gast-Wechselwirkung zugleich vor jedem andern möglichen Vorgang energetisch bevorzugt ist.
- b) Genügend langsame und gleichförmige Zufuhr und Bildung der Gastphase vor allem im Keimstadium der Aufwachsung (B, III, g, 3).

3. Spezielle Wachstumsbedingungen (Zustandbedingungen).

- a) Geeigneter Anregungszustand des Trägers (abschätzbar aus Härte, Löslichkeit und Bindungsart) durch hinreichende Erhöhung der Trägertemperatur (bei Gastabscheidung aus der Dampfphase) bzw. durch Wahl eines geeigneten Dispersionsmediums bei Lösungsabsatz (Aktivierung durch Lösungsmittel oder Lösungsgenossen).
- b) Geeigneter Anregungszustand der Gastphase. — Desaggregation und Auflockerung der Bindungselektronen durch hinreichende Temperaturerhöhung bzw. durch ein geeignetes Dispersionsmedium (Aktivierung durch Lösungsmittel bzw. Lösungsgenosse). Bei Benutzung eines Dispersionsmediums müssen die Solvationsenergien „Gast-Lösungsmittel“ und „Träger-Lösungsmittel“, und die Adsorptionspotentiale „Gast-Lösungsgenosse“ bzw. „Träger-Lösungsgenosse“ sämtlich kleiner sein, als das Adsorptionspotential „Träger-Gast“.

²⁵⁾ Diskussionsbemerkung gelegentlich eines Vortrags von A. NEUHAUS in Freiburg (22. 2. 1952).

Von diesen Faktoren dürften 1, $a+b$ und 2, b bei den natürlichen Kristallisationen mit ihrer Vielfalt an miteinander (Paragenese) und nacheinander (Sukzession) im gleichen geologischen Raum entstehenden Mineralphasen oft erfüllt sein. Viel seltener gilt das jedoch für die restlichen Faktoren, wie im folgenden gezeigt werden soll. Hierzu sei das vorhandene natürliche Orientierungsgut zunächst geeignet gruppiert. Wir unterscheiden (vgl. auch 8b):

I. Primäre Orientierungsverbände

a) Syngenetische Orientierungen

1. Wachstumsorientierungen (orientierte, konstruktive Synkristallisationen aus amorpher Phase). — Sie erscheinen nur möglich, wenn beide Kristallpartner in der amorphen Phase gleichen Sättigungspunkt haben. Das ergibt drei Hauptgruppen als Beispiele: α) Echt isomorphe Mischphasen und ihre grobkristallinen Orientierungsverbände. β) Partiell-isomorphe Mischphasen und ihre grobkristallinen Orientierungsverbände. γ) Eutektische Synkristallisationen. Beispiele für erstere Gruppe sind häufig, interessieren hier aber nicht. Beispiele für die 2. Gruppe s. B, II, f. Beispiel für Gruppe 3: Schriftgranit (198, 199) (vgl. jedoch I, a, 2) und β -Wollastonit mit α -Cristobalit (200) (vgl. jedoch S. 284/5)²⁶.
2. Entmischungsorientierungen (destruktive Synkristallisation mit Platzwechselvorgängen in fester, kristalliner Phase). Beispiele: Fe_2O_3 in Aventurineldspat (40), Cancrinit (38b) und Wolframit (146); FeTiO_3 in Diallag; Fe_3O_4 in Glimmer und Chlorit (20). Hierzu vielleicht auch der Schriftgranit. Er könnte dann als Entmischung einer bei höherer Temperatur existenten Feldspat-Quarz-Mischphase (anomales Mischsystem) verstanden werden (vgl. jedoch I, a, 1).

b) Epigenetische Orientierungen

1. Orientierte Aufwachsung (Abscheidung) auf einem präexistenten Träger. Beispiele: Rutil auf (0001)- Fe_2O_3 (20,2); CuFeS_2 auf Fahlerz (20,2); PbCl_2 auf PbS (32; 201); Pyrit auf Markasit und umgekehrt (20;2).
2. Orientierte Verdrängung einer präexistenten Kristallphase. — Beispiele: Scheelit nach Wolframit (198); Rutil nach Anatas (20); Calcit nach Aragonit und umgekehrt (20;2).

II. Sekundäre Orientierungsverbände.

Orientierte Pseudomorphosierung eines oder beider Partner eines primären Orientierungsverbandes. — Beispiel (38a): Fe_2O_3 in Carnallit (könnte auch als vererbte Orientierung gedeutet werden).

- b) „Vererbte“ (hereditäre) Orientierungen P. RAMDOHRS (nach der Darstellung des Autors i. allg. von Fall a verschieden!) — Beispiel: Anglesit auf (001)-PbS (8b; 201).

²⁶) Gemäß Photo offenbar [b]-Wollastonit // [100]-Christobalit und anscheinend (100)_w// (001)_c. Das ergibt sehr gute metrische Analogie.

Da die sekundären Orientierungsverbände sich grundsätzlich in primäre Orientierungen aufspalten lassen, so können wir uns auf diese beschränken. Betrachten wir zunächst die zu erwartende Häufigkeit, die beobachtete Häufigkeit und die bestimmenden genetischen Faktoren ihrer zwei Hauptgruppen:

Syngenetische Orientierungsverbände (siehe oben) sind Sonderfälle der natürlichen „Paragenesen“ und als solche in ihrer Häufigkeit grundsätzlich festgelegt durch die thermodynamisch bedingte Phasenarmut echter Synkristallisationen, seien sie konstruktiv aus einer amorphen Phase gewachsen oder durch Entmischung einer präexistenten, komplexen Kristallphase entstanden. Unter ihnen sind Orientierungen zwischen echt-isomorphen Partnern äußerst häufig, interessieren aber hier nicht. Partiiell-isomorphe Partner verlangen so ungewöhnliche und widersprechende Bildungsumstände (47a, e, f), daß ihre Häufigkeit von vornherein gering zu veranschlagen ist. Die eutektischen Synkristallisationen sind hinsichtlich ihrer Beziehungen zum Orientierungsphänomen noch recht ungeklärt (202), so daß über erwartete und tatsächliche Häufigkeit nichts ausgesagt werden kann. Orientierte Entmischungen schließlich sind keineswegs selten, sondern sogar recht häufig (2,8a, 8b, S. 127). Insgesamt ergibt sich also, daß die Orientierungen dieser Gruppe etwa den erwarteten Häufigkeiten entsprechen, daß für sie die Feststellung von RAMDOHR und SCHNEIDERHÖHN also nicht zutrifft. Ganz anders die epigenetischen Orientierungen! Sie sind spezielle Folgeerscheinungen und Zeugen des Waltens der „Sukzession“ in der Natur. Stoffliche wie Zustands-Sukzessionen sind in allen Bildungsbereichen der anorganischen Natur (magmatisch i. w. S. — sedimentär — metamorph) aber so zahlreich und vielgestaltig, und die einander ablösenden Phasen überdies stofflich und strukturell oft so nahe verwandt, daß diese Verwachungsgruppe die reichsten Orientierungsmöglichkeiten bieten sollte! Dennoch ist die Zahl der tatsächlich aufgefundenen Aufwachsungen bzw. Verdrängungen erstaunlich gering, wobei man ebenso sehr „erstaunt sein muß über das Fehlen von Aufwachsung auch bei strukturell sehr ähnlichen Mineralien, wie über ihr Vorhandensein bei strukturell völlig fremd erscheinenden“ (8b, S. 81—82). Welche offensichtlich außerstrukturellen Ursachen sind es nun, die diesen Tatbestand veranlassen? Betrachten wir hierzu die charakteristischen genetischen Faktoren beider Orientierungsgruppen:

Bei allen syngenetischen Orientierungen unterliegen beide Partner grundsätzlich denselben Zustandsbedingungen (Bedingungen 3, S. 280) und erfüllen automatisch auch die wichtige Bedingung 2a (reine Oberflächen). Sie unterscheiden sich voneinander durch Struktur (Bedingung 1, S. 280) und mehr oder weniger durch die Platzwechselverhältnisse (Diffusions-Wege bzw. -Geschwindigkeiten).

Bei den epigenetischen Orientierungen unterliegen die Partner grundsätzlich verschiedenen, oft sehr verschiedenen, Zustandsbedingungen (Bedingungen 3, S. 280) und die Gastphase findet im allgemeinen eine mehr oder weniger verunreinigte Trägerfläche vor, ist also i. allg. orientierungsinaktiv. Unterschiedlich sind auch Partnerstruktur und Bildungsgeschwindigkeitsfaktoren (Bedingungen 1 bzw. 2b).

Syngenetische und epigenetische Orientierungen unterscheiden sich also wesentlich durch die allgemeinen Zustandsbedingungen und den Zustand der Trägerebene. Hier muß also vor allem die Ursache für die merkwürdige Seltenheit und scheinbare Regellosigkeit epigenetischer Orientierungen gesucht werden. Das bewahrheitet sich auch, wie im folgenden kurz gezeigt sei.

Orientierte Aufwachsung setzt stets einen prä-existenten Träger und eine disperse Phase (schmelzflüssige-, pegmatitische-, pneumatolytische-, hydrothermale oder kalte Lösung) als Gastphase voraus. Hinreichende Wechselwirkungen für Orientierungseffekte zwischen Träger und Gast sind gemäß Abschnitt B, III, g aber nur möglich, wenn die beteiligten Bausteine der Trägerebene und die Gastteilchen hinreichend angeregt sind (Bedingung 3a b, S. 280) und wenn die Trägerebene im Augenblick der Reaktion völlig rein ist (Bedingung 2a, S. 280). Hierbei ist der Anregungszustand des Trägers vor allem durch Härte, Bindungsart und Eigentemperatur bestimmt, nur in Ausnahmefällen auch in stärkerem Maße durch Lösungsmittel bzw. Lösungsgenossen (chemische Aktivierung). Abweichend hiervon ist der Anregungszustand der Gastphase außer durch die Eigentemperatur stets auch wesentlich bestimmt durch Dispersitätsgrad, Lösungsmittel und Lösungsgenossen. Beide Anregungszustände müssen ferner gemäß S. 218—230 (vgl. B, III, g) gut aufeinander abgestimmt sein. Fügen wir zu diesen, schon sehr speziellen Forderungen noch die entscheidende, primär wohl kaum jemals erfüllte weitere Bedingung der völlig reinen Trägerfläche hinzu, so ergeben sich drei äußerst wirksame Hemmungsfaktoren für Orientierung, die die relative Seltenheit epigenetischer Aufwachsungen in der Natur leicht verstehen lassen. Sind diese Bedingungen aber erfüllt, so dürften sich, bei der oft nahen stofflichen Verwandtschaft der einander folgenden Phasen, die für Orientierung benötigten mäßigen Strukturbeziehungen im allgemeinen schon finden. Nicht die Strukturbeziehungen, sondern die drei obigen reaktionskinetischen Bedingungen (182a, 190a) sind also die empfindlicheren Auswahlprinzipien für epigenetische Orientierungen! Orientierungsbildung hängt zwar noch von weiteren Faktoren ab, so von der geeigneten Natur der Trägerebene und den allgemeinen Wachstumsbedingungen 2, b (S. 280). Beide Bedingungen sind jedoch zweitrangig, da der Gast auch bei ungünstiger morphologischer Trägerfläche mit der „affinen“ Netzebene zu verwachsen vermag (vgl. D, II, a) und da die Natur offenbar in sehr vielen Fällen die Bedingung genügend langsamer und gleichförmiger Zufuhr der Gastsubstanz erfüllt (Zeitfaktor der Natur). Die Existenz orientierter Abscheidungen bedeutet also, daß die obigen reaktionskinetischen Bedingungen, also die speziellen Bildungsbedingungen orientierter Kristallabscheidung, erfüllt waren, daß also insbesondere auch die Träger hinreichend aktiviert waren. Neuere experimentelle Befunde zeigen nun, daß thermische Trägeranregung (sie dürfte die weitaus allgemeinste Anregungsart sein) und Trägerhärte (modifiziert durch die Bindungsart) roh parallel gehen, so daß man mit Hilfe der bekannten Maßhärten die Anregungszustände und damit die Bildungstemperaturen roh abschätzen kann. Das gilt insbesondere bei einigermaßen vergleichbaren Bindungszuständen der Träger. Hiernach

sollte man also auf harten bis sehr harten Trägern (viele Silikate und Oxyde) nur bei extremen Anregungsbedingungen von Träger und Gast orientierte Abscheidung erwarten. Das bedeutet also i. allg. hohe Träger-temperatur, die nur selten in stärkerem Maße durch Lösungsgenossen-Anregung ersetzt werden kann, und erhöhte Temperatur der Gastphase, die wegen ihres notwendigen dispersen Zustandes jedoch in viel höherem Ausmaß durch Lösungsmittelaktivierung ersetzt werden kann als beim Träger. Die chemische Aktivierung kann jedoch auch die fehlende Temperaturhöhe des Gastes i. allg. nicht vollständig ausgleichen. Orientierungen dieser Gruppe werden wir also unter magmatogenen, pneumatolytischen bis allenfalls heißhydrothermalen Bildungsbedingungen erwarten können. Entsprechend sollte man auf mittelharten Trägern (weichere Silikate und Oxyde, viele Chalkogenide, Phosphate, härtere Karbonate) Gastphasen von heiß- bis wenigstens mesothermalen Entstehung erwarten und auf weichen bis sehr weichen Trägern (weiche Chalkogenide, z. B. PbS , Sb_2S_3 , desgl. Karbonate z. B. CaCO_3 , PbCO_3 ; Sulfate, Halogenide) Gastphasen aus epithermalen und Tageswässern (vgl. Fig. 24, S. 219). Hierbei ist jeweils die Härte (\approx Bindungsfestigkeit) der tatsächlich in Wechselwirkung tretenden Träger- und Gastbausteine gemeint, so daß die K^+ der Glimmer in diesem Sinne als „weich“, die halb-unpolar gebundenen Sauerstoffatome aller Silikate, Phosphate, Sulfate, Karbonate als „sehr hart“ zu bezeichnen sind. Das ergibt weitergeführt die folgende, ganz grobe Reihung der „Härte“ \approx Anregungsbedürftigkeit einzelner Bausteine: Na^+ , K^+ , Cl^- , $\text{Br}^- < \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Pb}^{2+} < \text{Mg}$, Mn , $\text{Fe}^{2+} \approx \text{S}$, As , $\approx \text{Fe}$, Zn , $\text{Cu} < \text{Fe}^{3+}$, Al , $\text{Si} \approx \text{O}$. Gültigkeit in einem strengeren Sinne kann diese Reihung natürlich nur für Strukturen mit einigermaßen vergleichbarer Bindungsart beanspruchen. Insbesondere fallen die Chalkogenide allgemein etwas heraus, da ihre Benetzungseigenschaften gegenüber der fast stets OH^- -haltigen, ionogenen Gastphase wesentlich andere sind, als die der Gitter der polar \rightarrow unpolaren Seite des GRIMM'schen Bindungsdreiecks (vgl. Fig. 30, S. 232). Nach vorstehendem sollten Verwachsungen von Partnern mit möglichst ähnlichem Anregungszustand, also Verwachsungen nach „Simultanebenen“ und Bausteinen, die in vorstehender „Anregungsreihe“ nahe beieinander stehen (wir wollen sie Quasi-Simultanebenen nennen), stark bevorzugt sein. Das trifft auch eindeutig zu, wie eine Durchsicht des natürlichen Orientierungsgutes zeigt (20, 2, 8b, 7). Im folgenden die wichtigsten diesbezüglichen Beispiele:

Epigenetische Verwachsung nach O-Simultanebene

- | | | | |
|---------------------------|--------------|--|-------------|
| 1. Quarz auf Feldspat | (2, S. 502); | 5. Fe_3O_4 auf Fe_2O_3 | (2, S. 487) |
| 2. Topas auf Granat | (203); | 6. Fe_2O_3 auf Fe_3O_4 | (2, S. 487) |
| 3. Turmalin auf Glimmer | (2, S. 503); | 7. Rutil auf Fe_3O_4 | (2, S. 489) |
| 4. Staurolith auf Disthen | (2, S. 491); | 8. Rutil auf Fe_2O_3 | (2, S. 490) |

Epigenetische Verwachsung nach S- (und As-)Simultanebene

1. Zinkblende auf CuFeS_2 und umgekehrt (2, S. 482)
2. PbS auf CuFeS_2 (2, S. 484)
3. ZnS auf Fahlerz (2, S. 485); dgl. CuFeS_2 auf Fahlerz (2, S. 485)

4. CuFeS_2 auf Kobaltglanz (2, S. 496)
5. PbS auf Magnetkies (2, S. 495). (Eine Orientierung dieser Partner über Pb und Fe , statt beiderseits über S , würde vermutlich schon am erheblich verschiedenen Anregungszustand von Pb und Fe scheitern (vgl. die obige Anregungsreihe).

Epigenetische Verwachsung nach Quasi-Simultanebene

1. Pyrit auf Markasit und Arsenkies (2, S. 486 u. S. 504). Die Verwachsung erfolgt über Fe und S bzw. As .
2. Pyrit und Markasit auf Magnetkies (2, S. 495). Die Verwachsung erscheint über Fe wie über S strukturell und anregungsmäßig gleich günstig. (Beide gehören zur Anregungsgruppe 3.)
3. Calcit auf Aragonit (2, S. 493). Verwachsung beiderseits über Ca^{2+} .
4. Calcit auf Biotit (Wechselwirkung $\text{K}^+ \dots \text{Ca}^{2+} =$ Anregungsgruppe 1 \rightarrow 2) desgl. Dolomit auf Chlorit (Wechselwirkung $\text{Mg} \dots \text{Mg} =$ beiderseits Anregungsgruppe 3).
5. PbCl_2 auf PbS (20; 70; 201). (Wechselwirkungen $\text{S} \dots \text{Pb}$ und $\text{Pb} \dots \text{Cl} =$ Anregungsgruppe 3 \rightarrow 2 bzw. 2 \rightarrow 1).

Vom Anregungsblickpunkt aus gesehen ist z. B. eine Verwachsung von Quarz auf Calcit (20, S. 371) trotz des großen Härteunterschiedes der Partner leicht verständlich, da der Träger der weichere Partner ist und SiO_2 , z. B. in alkalischer Lösung, ionogen gelöst und damit gut angeregt ist. Völlig anders lägen die Dinge jedoch, wenn Quarz der Träger wäre und Calcit sich darauf absetzen sollte. Ein solcher Fall wäre anregungsgemäß sehr schwer vorstellbar und ist auch nicht bekannt. Bei epigenetischen Aufwachsungen (desgl. bei Verdrängungen) sind Träger und Gast im allgemeinen also nicht vertauschbar! Das gilt insbesondere bei stärkeren Unterschieden der Partner nach Härte und Bindungsart.

Schwer verständlich erscheinen vom Anregungsblickpunkt aktive Verwachsungen Fe_2O_3 -Carnallit und Fe_2O_3 -Calcit (im Gegensatz zu Fe_2O_3 -Feldspat bzw. -Cancrinit). Für erstere Orientierung hat schon JOHNSON (38a) sekundären Charakter nachzuweisen versucht. Für letztere muß eine ähnliche Deutung angenommen werden, etwa $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{FeCO}_3$ (partiell, von bevorzugten Strukturelementen aus) und FeCO_3 — Umbau $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Allerdings, dieses letztere Beispiel ist eine orientierte Verdrängung, keine Aufwachsung. Und orientierte Verdrängungen bieten, ähnlich den orientierten Entmischungen, orientierungsmechanisch doch wesentlich andere Verhältnisse als epigenetische Aufwachsungen. Bei Verdrängungen ist zusätzlich das Moment des orientierten Abbaues des Trägers zu berücksichtigen, dem eine passive Füllung durch die Gastphase folgen, die also eine aktive Verwachsung bzw. Verdrängung vortäuschen kann. Nach diesem Orientierungsmechanismus, der vielleicht als Spezialform einer „Vererbung“ (201) aufgefaßt werden kann, würden sich manche bisher unverständliche Verdrängungsorientierungen besser verstehen lassen als bisher, z. B. die bereits genannte Orientierung von Fe_2O_3 in CaCO_3 ; FeTiO_3 in Olivin, sowie manche orientierte Paramorphosen: Calcit \rightleftharpoons Aragonit, Rutil \rightarrow Anatas und andere²⁷⁾.

²⁷⁾ Diese Frage soll einer Sonderbearbeitung vorbehalten bleiben.

Die vorstehenden Ausführungen dürften, so skizzenhaft und unvollkommen sie auch sein mögen, doch bereits gezeigt haben, daß orientierte Verwachsungen fähig sind, wertvolle Aussagen über ihre eigenen Bildungsbedingungen und damit über jene ihres gesamten Bildungsvorganges zu machen, daß sie also „geologische Thermometer“ sein bzw. werden können.

E. Schluß

Die vorstehende Arbeit versucht eine Gesamtbehandlung des Phänomens der „orientierten Substanzabscheidung“ nach Stoffsammlung, Stoffordnung und kritischer Verarbeitung, insbesondere auf der Grundlage der großen Fortschritte der zwei letzten Jahrzehnte. Hierbei konnten die ohnehin spärlichen natürlichen orientierten Verwachsungen weitgehend vernachlässigt werden, weil sie erst kürzlich eine Zusammenstellung erfahren haben. Es wurde daher vor allem das ungleich vielfältigere und für die Erkenntnis des Gesamtphänomens weit entscheidendere Versuchsgut an künstlichen Orientierungen verarbeitet. Da eine vollständige Erfassung aller Einzelbeispiele kaum mehr möglich ist, auch wenig sinnvoll erscheint, so wurde nur Vollständigkeit in der Behandlung des Wesentlichen und in der Angabe des Schrifttums angestrebt. Wenn dennoch die eine oder andere wesentliche Arbeit übersehen sein sollte, so bittet der Verfasser das durch die sehr erschwerten Arbeitsbedingungen in einem völlig zerstörten Institut und dezimierten Büchereien entschuldigen zu wollen (die Arbeit ist im wesentlichen noch in Darmstadt angefertigt worden).

Vorstehende Bearbeitung behandelt vollständig nur die „epigenetischen“ Substanzabsätze, d. h. die Orientierungsphänomene auf vorgegebenen also präexistenten Trägern, nur anhangsweise auch die „orientierten Entmischungen“, die bildungsmechanisch doch so viel Besonderheiten bergen, daß sie besser einer eigenen Arbeit vorbehalten bleiben.

Als „orientierte Substanzabscheidung“ verstehen wir hier, in Erweiterung der klassischen „orientierten Kristallverwachsungen“, jede nicht-isomorphe, bleibende oder temporäre, strukturspezifische Abscheidung bzw. Reaktionssteuerung einer dispers angelieferten Phase (Gastphase, deposit, dépôt) auf einem vorgegebenen „kristallinen Träger“ (substrate crystal; cristal porteur). Träger können drei-, zwei- und eindimensional geordnete Makro-, Mikro- und Submikro-Phasen sein, herab bis zu bloßen Nahordnungsbereichen. Die Gastphase kann fest- und flüssig-kristalliner Natur sein und alle Dispersitätsgrade umfassen bis herab zu quasi-molekularen Häuten.

Alle diese verschiedenen Zustände und Dispersitätsgrade von Träger und Gast lassen sich in Natur, Laboratorium und Technik auf das vielfältigste durch Beispiele belegen und weitgehend auch schon verstehen. Zu ihnen zählen alle Impfvorgänge, die auf partiell-isomorpher (artfremder) Keiminduktion beruhen und damit viele Mitreißvorgänge in Natur und Technik (künstliche Regenbildung; chromatographische Selektionen; strukturspezifische Okklusionen bei Fällungsreaktionen), aber auch struktur-

spezifische Reaktionssteuerungen in der heterogenen und z. T. auch in der homogenen Katalyse (in letzterem Falle wirken Nahordnungszustände als Träger). Weitere Beispiele bilden die Schmier- und Flotationsfilme, wobei die Sammlerfilme mehr flüssig-kristalliner, die Drückerfilme mehr fest-kristalliner Natur sein dürften. In naher Beziehung zu letzteren Vorgängen stehen weiterhin die Prozesse des Haftens, Klebens, Lötens und Schweißens. Orientierungsvorgänge spielen eine wichtige Rolle auch bei Bildung galvanischer Überzüge und beeinflussen deren Eigenschaften (Haftfestigkeit, Härte, Glanz). Entsprechendes gilt für viele Reaktionen im festen Zustand (topochemische Aufbau- und Abbau-Reaktionen), sowie für Reaktionshäute, (Korrosionshäute, Anlaufhäute) und für organische Schutzüberzüge auf Metallen. Vielgestaltig ist auch der Einfluß partiell-isomorpher Orientierungsvorgänge bleibender oder vorübergehender Art auf das „Trachtproblem“ und vielfältig, wenngleich noch fast völlig unerforscht, dürfte der Einfluß strukturgebundenen Reaktionsansatzes und strukturgebundener Keimbildung im Bereich der Biologie und Medizin sein (Beispiele: Silikose; Süß-Geschmack).

Schriftumsverzeichnis

1. ROYER, M. L., Bull. Soc. fr. Min., **51**, 7—154 (1928).
2. SPANGENBERG-NEUHAUS, Chem. d. Erde, **V**, 437—528 (1930).
3. GRUNER, I. W., Amer. Min. **14**, 227—237 (1929).
- 4a. SEIFERT, H., Die anomalen Mischkristalle, Fortschr. f. Min., **20**, 324—455 (1936).
- 4b. — Die anomalen Mischkristalle, Fortschr. f. Min., **22**, 186—467 (1937).
- 5a. KOSSEL, D., Naturforschung und Medizin 1939—46, **8**, Tl. I S. 25 (1947).
- 5b. FRICKE, R., Naturforschung und Medizin 1939—46, **28**, Tl. VI S. 71 (1949).
- 5c. VAN DER MERVE, J. H., Crystal Growth Discuss; Faraday Soc. 1949, S. 201.
- 6a. Die Chemie, **57**, 29—44 (1944) Isomorphie-Heft.
- 6b. NEUHAUS, A., Partiiell-isomorphe Systeme, Z. Krist. (A), **105**, 161—220 (1943).
- 6c. SCHASKOLSKY, M. & SCHUBNIKOV, A., Z. Krist., **85**, 1 (1933).
7. v. VULTÉE, J., Die orientierten Verwachsungen d. Mineralien, Diss. Berlin, 1950.
- 8a. SCHNEIDERHÖHN, H. & RAMDOHR, P., Lehrbuch d. Erzmikroskopie II, Born-träger 1930.
- 8b. RAMDOHR, P., Die Erzminerale u. ihre Verwachsungen, Berlin 1950.
9. JOHNSEN, A., Die anomalen Mischkristalle, N. Jb. f. Min. 1903, II, S. 93.
10. NEUHAUS, A., Anomale Mischkristalle u. orientierte Abscheidung, Angew. Chem. **54**, 527 (1941).
- 11a. FRANKENHEIM, L. M., Pogg. Ann., **37**, 516 (1836).
- 11b. — Cohäsionslehre, Breslau 1835.
- 11c. — Pogg. Ann., **111**, 1 (1860).
12. COPER, FROMMER & ZOCHER, H., Z. Elektrochem., **37**, 571—577 (1931).
13. KIRCHNER, F., Z. f. Phys., **76**, 580 (1932).
14. STRANSKI, I. N. & KRASTANOW, W., Z. Krist. (A), **99**, 444 (1938).
- 15a. BANNON, J. & Curnow, C. E., Nature, London, **161**, 136 (1948).
- 15b. SCHULZ, L. G., Phys. Rev. (2), **75**, 1284 (1949).
- 15c. — J. Chem. Phys., **17**, 1153 (1949).

- 15d. BURGERS u. Mitarb., *Physica* **1** (1934) 549; dgl. **3** (1936) 1057.
- 15e. SMITH, A. E. & BEECK, O., *Phys. Rev.* (2), **55** (1939) 602.
- 15f. FRICKE, R., *Naturw.* **29** (1941) 365 u. **30** (1942) 544.
16. WAKKERNAGEL, *Kastners Archiv*, **5**, 307 (1825).
17. BREITHAUPT, A., *Paragenesis d. Mineralien*, (1849).
18. SADEBECK, A., *Pogg. Ann. Erg. Bd.*, **8**, 625 u. 659 (1878).
19. WALLERANT, F., *Bull. Soc. fr. Min.*, **25**, 180 (1902).
20. MÜGGE, O., *Die regelmäßigen Verwachsungen*, *N. Jb. f. Min. BB.*, **16**, 335 (1903).
21. MARX, *Kastners Archiv*, **5**, 306 (1825).
- 22a. ROSE, G., *Ber. d. chem. Ges.*, **4**, 104 (1871).
- 22b. — *Pogg. Ann.*, **91**, 147 (1854).
23. WULFF, G., *Z. Krist.*, **45**, 335 (1908).
24. JOHNSEN, A., *C. f. Min.*, 1914, S. 490.
25. DE SÉNARMONT, H., *C. r. Paris*, **38**, 105 (1854).
26. MIERS, H. A., *Trans. Roy. Soc.*, **202**, 468 (1903).
27. KOPP, A., *Ber. d. chem. Ges.*, **12**, 917 (1879), dgl. **13**, 1653 (1882).
28. ARZRUNI, A., *Physikalische Chemie d. Kristalle*, Braunschweig 1893, S. 213—215.
29. BARKER, T. H., *Z. Krist.*, **45**, 1 (1908).
- 30a. LEHMANN, O., *Z. Krist.*, **1**, 490 (1877); dgl. **8**, 438 (1884).
- 30b. — *Molekularphysik*, Leipzig 1888 Bd. I, S. 393—481.
- 30c. — *Das Kristallisationsmikroskop* 1910.
- 30d. — *N. Jb. f. Min.* 1915, II, 109.
- 30e. — *Die neue Welt der flüssigen Kristalle*, Leipzig 1911.
- 30f. — *Ann. Phys.*, **19**, 410 (1906).
- 30g. — *Flüssige Kristalle* 1904.
31. GEUTHER, s. LEHMANN, O., (a. a. O. 30b, S. 398).
32. BECKE, F., *Tschermaks Min. u. Petr. Mitt.*, **6**, 260 (1885).
- 33a. RAMDOHR, P., *N. Jb. f. Min. Monatshefte* 1945—1948 (A), S. 16.
- 33b. — *Abh. d. d. Akademie*, Berlin 1945/46, math. naturw. Klasse, Nr. 4 (1947).
34. ZEMJATSCHEWSKI, P. A., *Z. Krist.*, **22**, 77 (1894).
35. GAUBERT, P., *Bull. franc. Soc. Min.*, **27**, 225 (1904).
36. HARTLEY & THOMAS, *Journ. Chem. Soc.*, **89** II, 1013 (1906).
37. MUTHMANN, *Z. Krist.*, **22**, 497 (1894).
- 38a. JOHNSEN, A., *Cbl. f. Min.* 1909 S. 168.
- 38b. — *Cbl. f. Min.* 1911 S. 369.
39. KREUTZ, St., *Z. Krist.*, **48**, 183 (1911).
40. ANDERSON, *Am. Journ. of Soc.*, **40**, 364 (1915).
- 41a. GRANDJEAN, F., *Bull. Soc. fr. Min.*, **39**, 164 (1916).
- 41b. — *Bull. Soc. fr. Min.*, **39/40**, 69—105 (1916/17).
42. KALB, G., *Cbl. f. Min.* 1917, S. 145.
43. RETGERS, I. W., *Z. phys. chem.*, **12**, 583 (1893).
44. MARC, R. & WENK, W., *Z. phys. chem.*, **68**, 104 (1909).
- 45a. GAUBERT, P., *Bull. soc. fr. Min.*, **17**, 121 (1894); dgl. **23**, 211 (1900).
- 45b. — *C. r. Paris*, **142**, 214 u. 937 (1906-I).
- 45c. — *C. r. Paris*, **172**, 1299 (1921-I).
46. TAMMANN & LAAS, *Z. anorg. u. allg. Chemie*, **172/73**, 65 (1928).
- 47a. NEUHAUS, A., *Eisensalmiakmischkristalle*, *Chem. d. Erde*, **5**, 554 (1930).
- 47b. — *Anorg. organ. Mischsysteme*, *Chem. d. Erde*, **5**, 530 (1930).

- 47c. — Z. Krist. (A), **97**, 28 (1937).
- 47d. — Z. Krist. (A) **97**, 112 (1937).
- 47e. — Z. Krist. (A), **104**, 197 (1942).
- 47f. — Z. Krist. (A), **103**, 297—327 (1941).
- 48. RINNE, F., Cbl. f. Min. 1928, S. 577—580.
- 49. JOHNSEN, A., Naturwiss. 1925, S. 529.
- 50. GROSS, R. & N., N. Jb. f. Min. BB. **48**, 113—135 (1923).
- 51. CARDOSO, G. M., Z. f. Krist., **66**, 485 (1927).
- 52. GAUBERT, P., C. r. Paris, **178**, 856—858 (1924).
- 53a. ROYER, L., C. r. Paris, **179**, 1610 (1924).
- 53b. — C. r. Paris, **180**, 448 und 2050 (1925).
- 54a. GAUBERT, P., C. r. Paris, **167**, 491 (1918).
- 54b. — C. r. Paris, **180**, 378 (1925).
- 54c. — C. r. Paris, **192**, 964 (1932).
- 55. GOTTFRIED und HERLINGER, Festschr. V. Goldschmidt, Heidelb. 1928 S. 127.
- 56. VOLMER, M. und WEBER, Z. phys. Chem. **119**, 277 (1926).
- 57a. BUNN, C. W., Proc. Roy. Soc. London (A), **141**, 567—593 (1933).
- 57b. — Cristal Growth-Discussions, Faraday Society 1949, S. 175.
- 58a. BUCKLEY, E., Z. Krist. (A), **82**, 31 u. 37 (1932).
- 58b. — Z. Krist. (A), **75**, 15 (1930).
- 58c. — Z. Krist. (A), **81**, 157 (1932).
- 58d. — Z. Krist. (A) **88**, 122 u. 248 (1934).
- 58e. — Cristal Growth, London 1951.
- 58f. SEIFERT, H., Z. Krist. (A), **99**, 16 (1938).
- 59a. ROYER, L., C. r. Paris, **194**, 620; dgl. 1088 (1932).
- 59b. — C. r. Paris, **196**, 282 (1933) (nebst Zusatz von FRIEDEL, G.)
- 59c. — C. r. Paris, **196**, 552 (1933).
- 59d. — C. r. Paris, **196**, 709 (1933).
- 60a. GRIMM, H. G., Naturwiss., **17**, 585 (1929).
- 60b. — Handbuch d. Physik v. GEIGER-SCHEEL, **24** (2. Aufl.) S. 946 (1933).
- 60c. — Angew. Chemie, **53**, 288 (1940).
- 60d. BRILL, R., HERMANN, C. & PETERS, C., Naturwiss., **27**, 677 (1839).
- 60e. — — Angew. Chemie, **51**, 277 (1938).
- 61a. NEUHAUS, A., N. Jb. f. Min. Monatshefte (A) (1945—1948) S. 23—42.
- 61b. — Naturwiss., **32**, S. 34 (1944).
- 62a. KOSSEL, W., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, mathm. phys. Kl. 1927, 135.
- 62b. — Leipziger Vorträge: Quantentheorie u. Chemie 1928.
- 62c. — Naturwiss., **18**, 901 (1930).
- 62d. — Das Molekül u. der Aufbau der Materie, Vieweg 1949.
- 63a. STRANSKI, J. N., Z. phys. chem. (A), **136**, 259 (1928)
- 63b. — Z. phys. chem. (A), **142**, 453—466 (1929)
- 63c. — Z. phys. chem. Bodensteinfestband S. 230—238 (1931)
- 63d. — & KRASTANOW, L., Sitzgsber. Akad. Wien, math.-nat. Kl. IIb, **146**, 797 (1938).
- 63e. — Die Naturwiss. 1950 S. 289—296 (daselbst weit. Lit.).
- 63f. — Z. anorg. Chemie **252**, 241 (1944).
- 64a. VOLMER, M. & ADHIKARI, Z. phys. Chem. (A) **119**, 46 (1926).
- 64b. — — Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff 1939.

- 65a. BURTON, W. K., CABRERA, V. & FRANK, F. C., *Nature* **163**, 398 (1949).
- 65b. MOTT, N. F. & LITTLETON, M. J., *Trans. Farad. Soc.* **34**, 485 (1938).
- 65c. MOTT, N. F., *Trans. Farad. Soc.* **34**, 500 (1938) dgl. *Nature*, **165**, 295 (1950).
- 65d. BURTON, CABRERA & FRANK, *Phil. Trans. London (A)*, **243**, 299 (1951).
- 65e. FRANK, F. C., *Phil. Mag.* **42**, 809 (1951).
- 65f. FRANK, F. C., *Phil. Mag. Suppl. I* Nr. 1 S. 91 (1952).
- 66a. RÄTHER, H., *Z. Optik*, **1** S. 69 u. S. 296 (1946).
- 66b. — *Z. f. Physik*, **124**, 286—308 (1948).
- 66c. — *Fiatberichte*, 8, Teil I, S. 102—118 (1947).
- 66d. LEISE, K. H., *Z. f. Physik* **124**, 258—263 (1948).
- 67a. SMEKAL, A., *Handb. d. Phys.*, **24** II, 2 (1933) dgl. *Z. Elektrochem.* **35**, 567 (1929).
- 67b. KOCHENDORFER, A., *Physikal. Blätter* **7**, 151 (1951).
- 67c. MAYER, H., *Aktuelle Forschungsprobleme aus der Physik der dünnen Schichten*, München 1950.
- 68a. GOLDSCHMIDT, V. M., *Geochem. Verteilungssätze VII*, Oslo, 1927.
- 68b. — *Geochem. Verteilungssätze VIII*, Oslo, 1928.
- 68c. — *Handwörterbuch d. Naturwiss.* (2. Aufl.) 5. Bd. 1934, Kapitel „Kristallchemie“.
69. SPANGENBERG, K., *N. Jb. f. Min. BB.* **57**, Abt. A. 1288 (1928); Mügge-Festband.
70. SLOAT & MENZIES, *Journ. of phys. Chem.* **35**/2/2005 (1931).
71. FISCHER, H., *Z. Metallkunde* **39**, 204 (1948).
72. EUCKEN, A., *Lehrbuch der chemischen Physik* Bd. II, 2.
73. Wolf, K. L., *Theoretische Chemie* (2. Aufl.) Barth 1948 ab S. 237.
- 74a. BRIEGLEB, G., *Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur*, Enke 1937.
- 74b. — „*Bibliotheca Biophysica*“, Mosbach 1948.
- 75a. NEUHAUS, A., *Z. phys. Chem. (A)*, **192**, 309 (1943).
- 75b. — *Cbl. f. Min. Monatshefte (A)* 1943, S. 150.
- 75c. — *Cbl. f. Min. Monatshefte (A)* 1943, S. 189.
- 75d. — *Naturwiss.* 1943, S. 387.
- 75e. — & NOLL, W., *Naturwiss.*, **32**, S. 76 (1944).
76. — *Z. Krist.* **68**, 15—81 (1928).
- 77a. KIRCHNER, F., *Ann. Phys.* (5), **28**, 21 (1936).
- 77b. KIRCHHEIMER, F. & LASSEN, H., *Ann. Phys.* (5), **24**, 113 (1935).
- 78a. LASSEN, H., *Phys. Z.* **35**, 172 (1934).
- 78b. — Brück, L., *Ann. Phys.* **22**, 65 (1935).
79. BRÜCK, L., *Ann. Phys.*, **26**, 233 (1936).
80. RÜDIGER, O., *Ann. Phys.* **30**, 505 (1937).
- 81a. FINCH, G. I. & QUARREL, A. G., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **141**, 398 (1933).
- 81b. QUARREL & WILMAN, *Nature*, **131**, 877 (1933).
- 81c. FINCH & QUARREL, *Proc. Phys. Soc. London (A)*, **46**, 148 (1934).
- 81d. FINCH & WILMAN, *Erg. d. exakt. Naturwiss.*, **16**, 353 (1937).
- 81e. FINCH & SUN, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 852 (1936).
- 82a. WILMAN, H., *Proc. Phys. Soc.* **51**, 625 (1939).
- 82b. — *Proc. Phys. Soc.* **52**, 323 (1940).
- 82c. — *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 341 (1948).
83. GOEHE & WILMAN, *Proc. Phys. Soc.*, **51**, 625 (1939).
- 84a. MENZER, G., *Naturwiss.* 1938 S. 385.
- 84b. — *Z. Krist. (A)*, **99**, 410 (1938).

85. ROYER, L., Ann. Phys. (5) **23**, 16 u. 18 (1935).
86a. JOHNSON, J. chem. Phys. **18**, 154 (1950).
86b. — Nature, **166**, 189 (1950).
86c. — J. appl. Phys., **21**, 449 (1950).
86d. — J. appl. Phys., **22**, 797 (1951).
86e. — Bull. Amer. phys. Soc., **25**, 7 (1950).
87a. NEUHAUS, A., & NOLL, We., Naturwiss., **37**, 374 (1950).
87b. — Fortschr. f. Min., **28**, 58 (1949).
87c. — Z. angew. Chemie, **62**, 147 (1950).
87d. — Fortschr. f. Min., **29/30** (1950/51), S. 18.
88. KELLY, H. G., FARNSWORTH, H. G. & CLARKE, E., Phys. Rev. (2) **78**, 316 (1950).
89a. MEHL, R. F., McCANDLESS & RHINES, F. N., Nature, **134**, 1009 (1934).
89b. — — — Nature, **137**, 702 (1916).
90. COCHRANE, W., Proc. Phys. Soc., **48**, 723 (1936).
91. NATTA, G. Die Naturwiss., **30**, 527 (1935).
92. FINCH, G. I., Vortrag a. d. Diskussionstagung d. Bunsengesellschaft i. Karlsruhe (1950).
93a. WILLEMS, J., Z. Krist. (A), **100**, 272 (1938).
93b. — Koll. Z., **90**, 298 (1940).
93c. — Naturwiss., **29**, 219 (1941).
94a. — Z. Krist. (A), **105**, S. 53, 144, 149 und 155 (1943/44).
94b. — Naturwiss., **31**, S. 146, 232 und 301 (1943).
94c. — Naturwiss., **31**, 208 (1943).
94e. — Z. Naturforschg. (B), **2**, 93 (1947).
94d. — Ber. d. d. chem. Ges., **77**, 17 (1944).
94f. — & GILTGES, Naturwiss., **33**, 345 (1946).
94g. — Naturwiss., **35**, 375 (1948).
94h. — Naturwiss., **36**, 373 (1949), dgl., **37**, 376 (1950).
94i. — Naturwiss., **38**, 211 (1951).
95a. NEUHAUS, A., Z. phys. Chem. (A), **191**, 359 (1943).
95b. — Z. Elektrochemie, **52**, 17 (1948) (ingesandt 1944).
95c. — Naturwiss., **35**, 27 (1948).
95d. — Naturwiss., **37**, 375 (1950) (Erwiderung).
96a. BRANDSTÄTTER, M., Microchimica, **33**, 184 (1947).
96b. — Microchimica, **34**, 142 (1949).
96c. — Die Naturwiss., **38**, 525 (1951).
97. ERLÉNMEYER, H., & MÜLLER, M., Helvetica Chimica Acta, **32**, 17 (1948).
98. PAULING, W., The nature of the chemical bond, New York 1939.
99. NEUHAUS, A., Isomorphie und Mischbarkeit org. Substanzen, Z. angew. Chem., **57**, 33 (1944) Isomorphieheft.
100. — Z. Krist. (A), **101**, 177 (1939).
101a. HERTEL, E. & RÖMER, G. H., Z. phys. Chem. (B) **11**, 86 (1930).
101b. — — Z. phys. Chem. (B), **12**, 77 (1930).
101c. — — Z. phys. Chem. (B), **22**, 267 (1933).
101d. — & KLEIN, Z. phys. Chem. (B) **11**, 59 und 90 (1930).
102. EISTERT, B., Chemismus und Konstitution Bd. I, Stuttg. 1948, S. 269.
103. HÜCKEL, W., Theoret. Grundlagen d. org. Chemie Bd. I und II.
104. HOYER, H., Koll. Z., **121**, 121 (1951).

105. PFEIFFER, P., *Org. Molekül-Verbindungen*, 2. Aufl. 1927.
106. HOCART, R., *C. r.*, **196**, 1234 (1933).
107. JOST, W., *Diffusion u. chem. Reaktion i. festen Stoffen*, Leipzig 1937.
108. MOORE, K. H., *Ann. Phys.* (5), **33**, (1938).
109. JAMAGUCHI, TH., *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **17**, 443 (1935); dgl. **20**, 230 (1938).
110. THIESSEN & SCHÜTZ, *Z. angew. Chem.*, **233**, 35 (1937).
111. FORDHAM und KALSA, *J. Chem. Soc.* 1939, S. 406.
112. FRISBY, H., *C. r. Paris*, **226**, 572 (1948); dgl. **224**, 1003 (1947); dgl. *C. R. hebdomadaire Acad. Sci.*, **228**, 1921/2 (1949).
- 112a. SHIRAI, SH., *J. Phys. Soc. Japan*, **2**, 81 (1947).
- 113a. MENZEL, E., *Z. anorg. Chem.*, **256**, 49 (1948).
- 113b. — *Ann. Phys.* (6 F.), **5**, 163 (1948).
- 113c. — *Naturwiss.* 1950 S. 166.
114. LEU, K., *Z. angew. Chem.* 1950, S. 62 u. 514 (1950) (Vortragsref.).
- 115a. STEINHEIL, A., *Ann. d. Phys.*, **19**, 465 (1935).
- 115b. HERRMANN, W., *Siemens-Werkstoff-Sonderheft* 1940, S. 188.
- 115c. S. YAMAGUCHI, *Sci. Pap. Inst. phys. Res. Tokio*, **36**, 463 (1939); dgl. **38**, 298 (1941).
116. PRESTON, G. D. & BIRCUMSHAW, *Phil. Mag.*, **22**, 654 (1936).
- 117a. HASS, G., *Optik Bd. I*, 134 (1946).
- 117b. — *Z. angew. Chem.*, **254**, 96 (1947).
118. MAHL, H., *Koll. Z.*, **100**, 219 (1942).
- 119a. HUBER, M. K., *Bull. Soc. chim. France* 1949, S. 154.
- 119b. — & BIERI, *Helvetica Physica Acta*, **21**, 375 (1948).
120. MAHL, H. und STRANSKI, I. N., *Naturwiss.*, **31**, 12 (1943).
121. NELSON, A. R., *Nature*, **139**, 30 (1937).
122. THIRKS & WHITMORE, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 565 und 862 (1940).
123. DANKOV & SHISHAKOV, *Koll. Z.*, **90**, 298 (1940).
124. TIAPKINA & DANKOV s. u. 5c.
- 125a. AMINOFF, G. & BROOMÉ, *Nature*, **137**, 995 (1936).
- 125b. — — *Kunigl. Svensk. Vet. Akad. Handl. III*, **16**, 1938, Nr. 7.
126. USMANSKI, I. H., *Phil. Mag.*, **7**, 32 und 89 (1941).
127. SCHWAB, G. M., *Z. Phys. chem.*, **51**, 245 (1942).
128. MIYAKE, SHIIZO & KUBO, MIEKO, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **2**, 15 (1947).
129. NEUHAUS, A., *Fortschr. f. Min.*, **27**, 29 (1948).
- 130a. UYEDA, TAKAGI, HAGIHARA, *Proc. Phys. math. Soc. Japan*, **20**, 656 (1938).
- 130b. — *Proc. Phys. math. Soc. Japan*, **22**, 1023 (1940).
- 130c. — *Proc. Phys. math. Soc. Japan*, **23**, 1049 (1947).
- 130d. — *Proc. Phys. math. Soc. Japan*, **21**, 517 u. 781 (1939).
- 131a. TAMMANN, G., *Z. anorg. allg. Chem.*, **126**, 119 (1923).
- 131b. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **149**, 62 (1925).
- 131c. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **157**, 319 (1926).
132. ELLEMAN, A. I. & WILMAN, H., *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 164 (1948/2).

- 133a. RHODIN, T. N., Christal growth Discuss., Farad. Soc. 1949, S. 215.
133b. — Phys. Rev. (2), **78**, 638 (1950).
134. DIXIT, Phil. Mag., **16**, 1049 (1933).
135. VINEYARD, S. M., Phys. Rev., **61**, 100 (1942).
136. WEST, C. D., Journ. Opt. Soc. Am. Bd. **35**, 26—31 (1944).
137. WYKOFF, R., Cristal Structures, New Y. 1948 Section I.
138. JOHNSEN, A., Cbl. f. Min., 1925 (A), S. 346.
139a. SCHULZ, L. G., Phys. Rev. (2), **77**, S. 750 (1949); dgl. (2) **82** (1951). **314 F**.
139b. — Phys. Rev. (2), **78**, 638 (1950); dgl. Bull. Amer. Soc., **25**, 6 (1950).
139c. — J. Chem. Phys., **18**, 996 (1950).
140a. SCHWAB, G. M., Z. phys. Chem. (B), **51**, 245 (1942).
140b. — Naturwiss., **31**, 510 (1943).
140c. — Trans. Farad. Soc., **43**, 715 (1947).
140d. — Trans. Farad. Soc., **43**, 724 (1947).
141a. HOCART, R. & MATHIEU-SICAUD, A., C. r. Paris, **221**, 237 (1945).
141b. — — Cristal Growth Discuss. Farad. Soc. 1949, S. 237.
142a. DEICHA, G. A., Nature 1949 S. 68.
142b. — C. r. Paris, **223**, 1155 (1946).
142c. — C. r. Paris, **226**, 412 (1948).
142d. — Bull. Soc. franc. Min., **69**, 16 (1946), **70**, 177 u. 318 (1947).
142e. — Experimenta, **4**, 67 (1948).
143a. ROYER, L., C. r. Paris, **205**, 1418 (1937).
143b. — C. r. Paris, **230**, 396 (1950).
143c. — C. r. Paris, **230**, 665 (1950).
143d. — C. r. Paris, **200**, 567 (1935).
143e. — C. r. Paris, **230**, 1295 (1950).
143f. — C. r. Paris, **232**, 1764 (1951); dgl. **232**, 1564 (1951).
144. TOLANSKY, S. & MORRIS, G., Min. Mag., **28**, 137 (1947).
145a. SEIFERT, H., Heidelberg. Beitr. I, 505 (1948); dgl. Fortschr. f. Min., **26**, 116 (1947).
145b. — Zbl. Min. Abt. A 1940, S. 148.
146. RAMDOHR, P., Heidelberg. Beitr. **I**, 105 (1947).
147. Seifert, H., Z. Krist. (A), **102**, 183 (1940).
148a. STRUNZ H. & MELDAU, R., Heidelberg. Beitr., **II**, 216 (1950).
148b. SH. MIYAKE, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokio **34**, 565 (1937/38).
149. ITO, & SAWADA, H.; Acta Crystallographica, **III**, 434 (1950).
150. STRAUMANIS, M. & WEERTS, I., Z. Phys., **78**, 1 (1932).
151. WOO, BARETT & MEHL, A. I. M. M. E. Techn. Publ. Nr. 1094 (1944).
152a. BURLIAN & FAHRENHORST, Z. Naturforsch., **1**, 263 (1946).
152b. BURLIAN, W. Z. Metallkunde; **41**, 332 (1950).
153. SCHMID, E., Chemie-Ingenieur-Technik, 1951 S. 93.
154. MASING, G., Lehrb. d. allg. Metallkunde, Springer 1950 S. 483 u. 489.

- 155a. WASSERMANN, G. & WEERTS, I., *Metallwirtschaft*, **14**, 605 (1935).
- 155b. — — Vortrag, Ges. Metallkunde, Konstanz 1950 s. *Angew. Chemie*, **63**, 124 (1951).
- 155c. GUINIER, A., *C. r. Paris*, **206**, 1641 (1938); *dgl. Nature*, **142**, 569 (1938).
- 155d. JAGODZINSKI & LAVES, *Z. Metallkunde*, **40**, 296 (1949).
156. WOOD, W. A., *Phil. Mag.*, **24**, 772 (1937).
157. BEUKERS, M. C. F., *Roc. Trav. Chim. Pay-Bays*, **58**, 435 (1939).
- 158a. SCHIRAI, Sh. *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **23**, 12 (1941).
- 158b. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **21**, 800 (1939).
159. THIRSK, H. R., *Proc. Phys. Soc. (B)*, **63**, 833 (1950).
- 160a. ANDRASHENKO, TYAPKINA und DUNKOW, *Doklady Acad. SSSR*, **59**, 1113 (1948).
- 160b. FRAUENFELDER, H., *Helvetica Physica Acta*, **23**, 347 (1950).
161. BRU, L. & GHARPUREY, M. K., *Proc. Phys. Soc. London A*, **64**, 283 (1951).
- 162a. BERRY, CHESTER R., *Phys. Rev. (2)*, **75**, 1929 (1949).
- 162b. — *Acta Cryst.* **2**, 393 (1949).
- 162c. — & GRIFFITH, R. L., *Acta Cryst.*, **3**, 219 (1950).
- 162d. PASHLEY, D. W., *Acta Cryst.*, **3**, 163 (1950).
163. RÄTHER, H., *Z. Naturforschg.*, **4a**, 582 (1949).
164. KRISHNAN und SESHAN, *Z. Krist. (A)*, **89**, 538 (1934).
165. NIGGLI, P., *Lehrb. d. Mineralogie u. Kristallchemie*, 3. Aufl. Tl. I, 1941.
166. SETTELE, M., *N. Jb. f. Min. BB (A)*, **61**, 227 (1930).
167. KLEBER, W., *N. Jb. f. Min. BB (A)*, **75**, 72 (1939).
168. STULOW, N. N., *N. Jb. f. Min.* 1940, I, S. 55 (Ref.-Russ.).
- 169a. SELWOOD, P. W., *Journ. Am. Chem. Soc.* **70**, 883 (1948), *dgl.* **71**; 693, 2181, 2184 u. 2522 (1949), *dgl.* **72**, 3549 (1950), *dgl.* **73**, 2310 (1951).
- 169b. BEECK, SMITH & WHEELER, *Proc. Roy. Soc.* **177**, 64 (1940).
- 169c. EUCKEN, A., *Naturwiss.*, **36**, 81 (1949).
170. MAUGUIN, M., *C. r. Paris*, **156**, 1246 (1913).
171. FRIEDEL, G. & E., *Z. Krist.*, **79**, 1 (1931) Sonderheft „Flüss. Kristalle“.
- 172a. DEMON, M., *Bull., Soc. fr. Min.*, **68**, 10 (1945).
- 172b. — *Annal. Phys.*, **1**, 101 (1946).
- 173a. KUNDT, A., *Wiedem. Ann.*, **13**, 110 (1889).
- 173b. — *Wiedem. Ann.*, **27**, 59 (1896).
- 174a. ZOCHER, H., *Z. phys. Chem.*, **98**, 293 (1921).
- 174b. — *Z. phys. Chem.*, **105**, 119 (1923).
- 174c. — *Naturwiss.*, **13**, 1015 (1925).
175. AMBRONN-FREY, *Kolloidforschg. i. Einzeldarst.*, **5**, 178 u. a. Leipzig 1926.
176. DE BOER, J. H., *Z. phys. Chem. (B)* **15**, 281 (1932).
177. SAIDLESS, A. W., *Ber. Acad. Wiss. USSR*, **72**, 1059 (1950) (cit. n. *Zbl. Chem.*, **122**, I, 229 [1951]).
- 178a. JÄGER, R., *Koll. Z.*, **119**, 165 (1950).
- 178b. JÖTTEN-GÄRTNER, K. W., *Wiss. Forsch. Ber. a. d. Inst. f. Koll. Forschg. Frankfurt/Main*, **60**, 22 (1950).

- 178c. JÖTTEN, K. W., Staublungenforsch. u. Gewerbehygiene, Münster (1951).
- 178d. SEIFERT, H., Tonindustrie Ztg., **74**, 253 (1950).
179. SCOTT ANDERSON, Journ. Ppt. Soc. Am., **39**, 49 (1949).
- 180a. SCHÄFER, V. I., Science, **104**, 457 (1946).
- 180b. VONNEGUT, B., Journ. Appl. Phys., **18**, 593 (1947).
- 180c. REYNOLDS, S. E., HUME, W. & McWHIRTER, Z. Elektrochem. (1952) (Maiheft).
- 181a. BACHMANN, Vortrag, H., Metall und Erz. Jahrestagung 1951 (Hambg.) (erscheint i. „Erzmetall“).
- 181b. — Chem. Ztg., **23**, S. 148 (1939).
- 182a. NEUHAUS, A., Angew. Chemie, **64**, 158 (1952).
- 182b. — Vortrag Deutsche Min. Ges., Jahrestag. 1951 (Bochum) (erscheint in „Erzmetall“).
183. VOLMER, M., Z. f. Phys., **20**, 30 (1920).
184. DOUGHTY, J., LARK-HOROVITZ, K., ROTH, L. M. & SHAPIRO, B., Bull. Am. Phys. Soc., **25**, 12 (1950).
- 185a. KRELLER, Z. f. Kali-, Steinsalz- u. Erdöl-Ind. (1939) S. 35.
- 185b. PERREN, Diss. Zür. 1942.
- 185c. BRUNNER, Diss. Zür. 1945.
186. KIRBY, I. E., U.S.A. Patent 2 088 325 (1936).
187. EVANS, D. M. & WILMAN, H., Proc. of Phys. Soc. (A), **63**, 298 (1950).
188. WILMAN, H., Tagg. d. Union Int. Crystallographie, Stockholm 1951; R-2.
189. NIGGLI, P., Z. Krist., **93**, (A) 221 (1936).
- 190a. NEUHAUS, A., Bunsenzeitachr. **56** (1952) S. 453.
- 190b. — Bunsenzeitachr. **56** (1952) Disk. Bem. S. 348.
- 191a. WOLLAN, E. O. & HARVEY, G. G., Phys. Rev. (2), **51**, 1054 (1937).
- 191b. BRINDLEY, G. W. & RIDLEY, P., Proc. Phys. Soc., **50**, 757 (1938) dgl. **51**, 73 (1939).
192. GILLE, F. & SPANGENBERG, K., Z. Krist., **65**, 250 (1926).
- 193a. SEIFERT, H., Fortschr. f. Min., **22**, 185 (1927).
- 193b. — Fortschr. f. Min. **29/30**, 11 (1950).
- 194a. KLEBER, W., STACKELBERG, M. v. & WALLRAF, M., N. Jb. f. Min. 1950, 241/258.
- 194b. WALLRAF, M., Diss. Bonn, 1951.
- 195a. FEIGL, F., Tüpfelreakt. III. Aufl.
- 195b. Tabellen der Reagenzien f. anorg. Analyse (Leipzig 1938).
196. FULLER, A. A., Nature **165**, 471 (1951).
197. HOCART, R. & MONIER, J. CL., C. r. hebdom. Science Acad. Sci., **231**, 240 (1950) dgl. **228**, 1039 (1949).
198. F. K. DRESCHER-KADEN, Mineralogie u. Petrographie in Einzeldarstellungen, 1. Bd., Springer 1948.
199. FERSMANN, A. E., Z. Krist., **69**, 77 (1929).
200. JEBSEN-MARWEDEL, Die Glasschmelze, mikroskopisch gesehen, Frankf. 1951, S. 143—144.

201. RAMDOHR, P., N. Jb. f. Min. Monatshefte A 1945—1948, S. 16; dgl. Ber. d. Berl. Akad. 1949, S. 111.
202. SCHEIL, E., Z. Metallkunde, **35**, 111 (1950).
- 203a. CAHN, L., Beitr. z. Krist. u. Min. von V., GOLDSCHMIDT, **2**, 7 (1919).
- 203b. GOLDSCHMIDT, V. & SCHRÖDER, R., Beitr. z. Krist. u. Min. von V. GOLDSCHMIDT, **2**, 11 (1919).

NEUHAUS

Die orientierten Verwachsungen der Mineralien

Von

JOACHIM VON VULTÉE

Berlin (*jetzt Aachen*)

Mit 1 Abbildung

Inhalt

Seite

Zusammenfassung	297
Historischer Überblick	298
Der Stand des Verwachsungsproblems	300
Zielsetzung	303
Tabelle der natürlich auftretenden orientierten Verwachsungen	305
I. Elemente	305
II. Sulfide	307
III. Halogenide	324
IV. Oxyde und Hydroxyde	326
V. Nitrate, Carbonate, Borate	333
VI. Sulfate (Tellurate, Chromate, Molybdate, Wolframate)	336
VII. Phosphate (Arsenate, Vanadate)	337
VIII. Silikate	338
Literaturverzeichnis	349
Register	371

Zusammenfassung

Aufbauend auf der im Jahre 1903 erschienenen grundlegenden Arbeit von MÜGGE über orientierte Verwachsungen wird eine möglichst vollständige Zusammenstellung der bis heute bekannten natürlich auftretenden Verwachsungspaare gegeben. Nach einleitenden Bemerkungen über die historische Entwicklung und den derzeitigen Stand des Verwachsungsproblems sind die Verwachsungspaare in Tabellenform, geordnet an Hand der Mineralogischen Tabellen von H. STRUNZ, wiedergegeben. Neben der Formulierung des Verwachsungsgesetzes und ausführlichen Literaturhinweisen für jeden Einzelfall wurden dabei in möglichst kurzer Form auch Hinweise auf die die Orientierungen verursachenden Strukturanalogien angegeben, soweit solche in der zitierten Literatur enthalten waren. In einer Reihe von Fällen

hat der Verfasser die strukturelle Ausdeutung von sich aus vorgenommen und die entsprechenden Hinweise in der Tabelle erstmalig wiedergegeben. Am Schluß der Arbeit findet sich ein alphabetisches Register der behandelten Verwachsungspaare.

Historischer Überblick

Die erste Beschreibung einer orientierten Verwachsung zweier Mineralien, die von Disthen und Staurolith, gab im Jahre 1817 GERMAR. Schon bald danach wurden weitere derartige Verwachsungen bekannt, so daß bereits im Jahre 1839 BREITHAUPT (44) die bis dahin bekannten Verwachsungspaare zusammenfassend beschreiben konnte. Eine noch ausführlichere Liste stellte SADEBECK (343) gelegentlich einer Beschreibung der regelmäßigen Verwachsung zwischen Markasit und Pyrit 1878 zusammen.

Kurz nach der Jahrhundertwende erschienen dann etwa gleichzeitig die zusammenfassenden Arbeiten von WALLERANT (450) und MÜGGE (232). Diese beiden Abhandlungen überschneiden sich inhaltlich größtenteils, doch ist die letztere zweifellos wichtiger und umfassender. Die MÜGGE'sche Arbeit beschreibt etwa 70 sicher bekannte orientierte Verwachsungen und wird von einem allgemeinen Teil beschlossen, in dem bereits ausführlich die geometrischen und chemischen Verhältnisse der Erscheinung diskutiert werden. Damit war die Einleitung zu einer überaus vielseitigen und umfassenden Bearbeitung des gesamten Verwachsungsproblems gegeben, die durch die Erkenntnisse der Strukturforschung immer neue Anregungen erhielt und bis zur Gegenwart noch nicht abgeschlossen ist.

So wurden bereits zu Anfang des Jahrhunderts zahlreiche synthetische Aufwuchsversuche durchgeführt und beschrieben, von denen hier vor allem die Arbeiten von GAUBERT (z. B. 110), HERBETTE (147), WYROUBOFF (463), WULFF (461), KREUTZ (187, 188), BARKER (15—18) und KALB (175) genannt seien. In der Arbeit von WULFF findet sich eine ausführliche Angabe der älteren Literatur über das Problem. Gleichzeitig befaßte sich auch JOHNSEN (168—172) mit dem Gebiet, nachdem bereits im Jahre 1903 seine wichtige Abhandlung über die anomalen Mischkristalle (166) erschienen war. Von ihm wie auch von VERNADSKY (441), RINNE (327), V. GOLDSCHMIDT (123) und R. und N. GROSS (136) stammen zahlreiche Arbeiten aus den Jahren 1908—1925, die alle eine Deutung der Mechanik und Energetik gesetzmäßiger Verwachsungen zu geben versuchen. Etwa gleichzeitig berichteten O. LEHMANN (206) und GRANDJEAN (130—132) von Beobachtungen an flüssigen Kristallen, die ebenfalls auf gesetzmäßige Orientierungen schließen lassen.

1928 versuchten GOTTFRIED und HERLINGER (129) die theoretischen Forderungen für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen aufzustellen, die von den sogenannten „Gitterträgern“ erfüllt sein müssen. Im gleichen Jahre veröffentlichte auch ROYER (333) seine Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen über die orientierte Ausscheidung verschiedenartiger Kristalle aufeinander und führte dabei den Begriff der „Epitaxie“ ein, indem er die Bedingungen für das Zustandekommen regelmäßiger Ver-

wachsungen zu formulieren versuchte. — Weitere Arbeiten über die Erscheinung der Epitaxie erschienen vom gleichen Verfasser seither fortlaufend (334—340 u. a.). Andere Schriften über das Thema aus der Zeit zwischen 1930 und 1940 stammen von UNGEMACH (436), HIMMELBAUER (153), HEINTZE (144) und von SLOAT und MENZIES (394).

Eine systematische Zusammenstellung auch der natürlich vorkommenden orientierten Verwachsungen unter Berücksichtigung der gittergeometrischen und -energetischen Verhältnisse gaben SPANGENBERG und NEUHAUS (400) im Jahre 1930. Allerdings wurden dabei im wesentlichen nur die von MÜGGE und ROYER bereits beschriebenen Verwachsungspaare berücksichtigt, soweit sie strukturell bekannt waren. Von dem zweiten Verfasser erschienen gleichzeitig (240, 241) bereits damals wichtige Arbeiten über anomal kristallisierte Mischsysteme.

Auch SEIFERT veröffentlichte etwa von diesem Zeitpunkt an ein umfangreiches Schrifttum über das Gebiet der orientierten Aufwachsungen unter besonderer Berücksichtigung der anomalen Mischkristalle (376, 377, 379—381, 383—386 u. a.). Insbesondere in der ausführlichen Arbeit „Die anomalen Mischkristalle“ (379) bringt er auch eine Übersicht über die Fragen normaler Mischkristallbildung und gesetzmäßiger Verwachsungen, die unter statischen, dynamischen und kinetischen Gesichtspunkten betrachtet werden. Eine Grundlage für seine Folgerungen boten ihm dabei u. a. die wichtigen Arbeiten von KOSSEL (184a—d), STRANSKI und Mitarbeitern (409—412, 186), die die orientierte Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander eingehend studierten, indem sie sie mit Hilfe der Kristallwachstumstheorie zu erläutern suchten und auch wertvolle Ansätze zur mathematischen Ableitung der Vorgänge aufstellten.

Einen wichtigen Beitrag zur Aufdeckung der bei orientierten Abscheidungen geltenden Gesetze lieferten sodann auch eine Reihe amerikanischer und englischer Forscher wie GRUNER (z. B. 138, 139), BUNN (55), L. G. SCHULZ (361a) und FRONDEL. Letzterer insbesondere brachte wohl erstmalig bei seinen Arbeiten in größerem Umfange eine statistische Methode (z. B. 99, 103) zur Anwendung. Andere Schriften des gleichen Verfassers (95—98, 101, 104, 105) befaßten sich gleichzeitig mit der selektiven Überkrustung der Mineralien und der Adsorption in bestimmten kristallographischen Richtungen, einer Frage, die insbesondere hinsichtlich der Bindungsarten der beteiligten Kristalle von großer Bedeutung ist. In der Abhandlung 104 findet sich eine ausführliche Literaturangabe zahlreicher Arbeiten, die Fragen der Adsorption und Habitusgestaltung (orientierte Einlagerung von Farbstoffen usw.) behandeln; auf sie sei hier verwiesen.

Im deutschen Schrifttum erschien 1941 eine grundlegende Abhandlung über das Thema von NEUHAUS (244), auf die später zurückzukommen ist.

Orientierte Aufwachsungen von Kristallen organischer Verbindungen sind insbesondere von ROYER (335), BUCKLEY (49, 50 u. v. a.), NEUHAUS (245—255) und WILLEMS (457 mit Angabe zahlreicher früherer Arbeiten des Verfassers. 457a) behandelt worden.

Waren die bisher erwähnten Untersuchungen im wesentlichen auf Erfahrungen aus künstlichen Aufwuchsversuchen und der systematischen Einordnung seit langem bekannter makroskopischer Verwachsungen natür-

licher Kristalle begründet, so wurden gleichzeitig auch mit der Entwicklung der Methodik der Erzmikroskopie die Erkenntnisse über das Verwachsungsproblem beachtlich erweitert. Das Bekanntwerden zahlreicher orientierter Entmischungen und Verdrängungen in Erzmineralien lieferte viele neue Beispiele regelmäßiger Verwachsungen. Die hierher gehörigen erzmikroskopischen Arbeiten sind so zahlreich, daß sie auch nicht annähernd alle zitiert werden können. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf neuere Zusammenfassungen des Stoffes hingewiesen, in denen die Spezialliteratur größtenteils angegeben wird. Etliche wichtige Arbeiten findet man außerdem im Literaturverzeichnis bei den Autoren RAMDOHR, SCHNEIDERHÖHN und SCHWARTZ. Zusammenfassend sind die Erscheinungen der Mineraleinschlüsse in Erzmineralien von SCHNEIDERHÖHN (358) behandelt worden. Weitere gute Zusammenstellungen finden sich sodann in EDWARDS „Textures of the Ore Minerals and their Significance“ (80) und vor allem in dem soeben erschienenen Werk von RAMDOHR „Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen“ (318).

Diese erzmikroskopischen Untersuchungen wurden gleichzeitig durch viele Arbeiten aus dem Gebiet der Metallographie ergänzt. In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf die folgenden Schriften verwiesen: STRAUMANIS (413), KNOBOLJEWSKI (183), die Arbeiten von MEHL und Mitarbeitern (221—223), DAVEY (69), GRENINGER und TROIANO (134), STRAUMANIS und BRAKSS (414), RÜDIGER (342), MENZER (228), FRANK-KAMENECKIJ (91), BULIAN und FAHRENHORST (54), MENZEL (226, 227).

Der Stand des Verwachsungsproblems

In seiner grundlegenden Abhandlung über die Epitaxie erklärte 1928 ROYER (333) die folgenden drei Bedingungen für das Zustandekommen regelmäßiger Verwachsungen als notwendig und hinreichend:

1. Ein einfaches oder multiples, nach Form und Dimensionen quasi-identisches ebenes Netz muß in beiden Gittern vorhanden sein. Die Differenz entsprechender Parameter darf für einfache Maschenanalogien bis zu 15 %, für multiple weniger betragen.
2. Die Ionen des aufwachsenden Kristalles müssen die Polarität besitzen, die im Falle eines regulären Weiterwachsens des „Wirts“ ihrem Platze zukommen würde. (Infolge der Möglichkeit multipler Netze können dabei natürlich auch Plätze unbesetzt bleiben.)
3. Eine Forderung über Verwandtschaft der Bindungsarten beider Partner wurde von ROYER noch unscharf formuliert.

SLOAT und MENZIES (394) schlossen an diese Forderungen noch eine vierte an:

4. Die Radienquotienten der Ionen, aus denen sich die beteiligten Kristalle aufbauen, dürfen nicht zu verschieden sein.

Nach SEIFERT (379b) ist diese Forderung weder gut noch notwendig. Der zuletzt genannte Autor hat mit seinen zahlreichen Arbeiten insofern einen wertvollen Beitrag zur Deutung des gesamten Problems geliefert, als ihn seine Untersuchungen zur Einführung einer dynamischen Betrachtungs-

weise brachten, die den Grenzflächenvorgängen besondere Beachtung schenkt und in dieser Hinsicht auf der Kristallwachstumstheorie von KOSSEL und STRANSKI fußt. Die orientierte Abscheidung wird hierbei als ein Fortwachsen „mit anderen Mitteln“ betrachtet. Es stellte sich dabei heraus, daß der primäre Vorgang bei der Entstehung orientiert aufwachsender Iongitter die induzierte Anlage von Ionenketten molekularer Breite auf Grund eindimensionaler Strukturanalogien ist. Damit ist die Möglichkeit der Deutung auch solcher Verwachsungen gegeben, die keine hinreichende Übereinstimmung ganzer Netzebenen besitzen.

Den Arbeiten von FRONDEL (99, 103 u. a.), die auf statistischen Ermittlungen in der Natur realisierter Verwachsungsgesetze beruhen, war die folgende Annahme zugrunde gelegt worden: Im Falle einer vollständigen oder nahezu vollständigen Identität zweier Kristallgitter wird die Häufigkeit der Orientierungen in anderen Stellungen als der der vollkommenen Analogie relativ selten sein; mit abnehmender Strukturähnlichkeit wird demgegenüber aber der Prozentsatz auch in anderer Stellung orientierter Kristalle wachsen, indem die relativen Häufigkeiten mehrerer verschiedener Orientierungen sich dem Werte nach einander nähern. In einem solchen Falle wird es dann nur durch eine möglichst große Zahl von Beobachtungen möglich sein, die häufigeren Orientierungen als solche zu erkennen. Durch überzeugende graphische Darstellungen hat FRONDEL bereits in mehreren Fällen an geeignetem Material zeigen können, daß diese Überlegungen richtig sind, und es wäre zu wünschen, daß solche statistischen Methoden noch in weit größerem Umfange als bisher angewendet werden. Hier liegt m. E. eine grundlegende Möglichkeit zum Studium der Grenzfälle zwischen Orientierungen mit energetisch-metrischen Beziehungen und struktur-unspezifischer Adsorption.

In einer Abhandlung über anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung (244) hat NEUHAUS 1941 den bis dahin bekannten formalgeometrischen Bedingungen für die orientierte Verwachsung verschiedenartiger Kristalle auch noch Toleranzgesetze hinsichtlich der Bindungsarten der Partner hinzuzufügen versucht. NEUHAUS ordnete dabei jeder Kristallart nach ihrer Bindungsart einen Platz auf einer linearen Skala zu, deren Endpunkte von dem idealen Metallgitter einerseits und vom Ionengitter andererseits eingenommen werden. Zwischen diesen beiden Extremfällen stehen, stark auf die Seite der metallischen Bindung verschoben, die Gitter mit unpolarer Bindung. Die Kristallgitter mit VAN DER WAALS'scher Bindung werden ihrer Natur gemäß auf der Skala sowohl im Bereich der polaren als auch der unpolaren Bindung untergebracht, je nachdem, welcher der in ihnen enthaltenen Bindungsanteile die Verknüpfung mit dem Verwachsungspartner wahrscheinlich besorgt. Durch Eintragung der bekannten orientierten Verwachsungen für jede Kristallart in diese Skala glaubt NEUHAUS ein — meist recht enges — Bindungsartenintervall bei gesetzmäßigen Verwachsungen ableiten zu können, das sogar als „qualitativer Test auf die Bindungsart“ angesehen werden kann.

Interessante neue Perspektiven zeigt NEUHAUS auch in einer jüngst erschienenen Mitteilung (239) auf, indem er an „harten“ Trägergittern die Bindungsfestigkeit der Gitterbausteine durch thermische Anregung aus-

gleich. Er stellt dabei ein recht schlagartiges Einsetzen der Orientierungseffekte bei einer charakteristischen Trägertemperatur fest und schließt auf echte, zweidimensionale Reaktionen. Die Versuche werden fortgesetzt, so daß endgültige Schlüsse noch abgewartet werden müssen.

Ebenso bleibt es zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, auch die Ergebnisse von BRADLEY (37) und STULOW (421) für die Deutung der Mechanik und Energetik orientierter Verwachsungen voll auszuwerten. Ersterer hat experimentell durch Zwischenschaltung dünner Filme bei der Aufwachsung von NH_4J auf Glimmer festgestellt, daß sich die orientierende Kraft des Glimmers noch bis zu einer Dicke von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm bemerkbar macht, während letzterer den Einfluß von Wechsellspannungen auf die orientierte Kristallisation von NaCl untersuchte.

Einen weiteren Beitrag zur Frage der orientierten Verwachsungen lieferte in letzter Zeit RAMDOHR (314, 315), indem er wohl erstmalig das Vorhandensein „hereditärer“ Verwachsungen nachwies. Am Beispiel Anglesit auf Bleiglanz, die normalerweise ohne Orientierung verwachsen, gelang es ihm zu zeigen, daß eine vorangehende orientierte Cotunnitbildung die Bleiglanzoberfläche zur Aufwachsung des Anglesits erst geeignet macht. Diese Beobachtungen sind auch von SEELIGER (374) an Material vom gleichen Fundort inzwischen bestätigt worden. An zumindest ähnliche Verhältnisse scheint übrigens auch schon SCHNEIDERHÖHN (355) im Jahre 1930 gedacht zu haben, als er anlässlich der Beschreibung einer orientierten Abscheidung von Kupferkies auf Labradorit die Möglichkeit der vermittelnden Wirkung eines „Reaktionsbiotits“ erwähnte. Ebenso vermuteten damals bereits SPANGENBERG und NEUHAUS (400) eine vermittelnde Wirkung von Titan-eisen im Falle der orientierten Verwachsung von Augit mit Biotit.

Unter den zahlreichen Arbeiten aus dem Gebiet der Erzmikroskopie ist besonders die Schrift über „Mineraleinschlüsse in Erzmineralien“ von SCHNEIDERHÖHN (358) erwähnenswert, da hier unter Benutzung der Gliederung kristallisierter Mischphasen von NEUHAUS die Einschlüsse für den Erzmikroskopiker in ein genetisches System gebracht werden, dessen Abteilungen jeweils durch erzmikroskopische Beispiele belegt werden. Außerdem finden alle Erscheinungen orientierter Stellung verschiedener Mineralien zueinander in dem neuen Werk von RAMDOHR (318) besondere Erwähnung. Im übrigen ist leider zu sagen, daß die zahlreichen von Erzmikroskopikern gemachten Angaben im Hinblick auf die geltenden Verwachsungsgesetze noch viel zu wenig berücksichtigt sind.

Zusammenfassend läßt sich heute feststellen, daß die Bedingungen für das Zustandekommen orientierter Verwachsungen befriedigend bisher nur in gittergeometrischer Hinsicht geklärt sind. Die energetischen Bedingungen sind demgegenüber nur in wesentlich enger begrenztem Rahmen aufgeklärt worden und unsere Kenntnisse beschränken sich hier im allgemeinen nur auf genauer untersuchte Einzelfälle. Wenn auch deren Anzahl bereits recht stattlich ist, so handelt es sich dabei doch fast stets um besonders einfach gewählte Beispiele oder um mehr oder weniger idealisierte Ableitungen, die bis zur letzten Klärung der Vorgänge noch immer manche Fragen offen lassen. Insbesondere kann nicht oft genug betont werden (wie dies auch von den meisten neueren Autoren immer wieder hervorgehoben worden ist), daß

der Bindungscharakter der beteiligten Partner für das Stattfinden oder Ausbleiben einer orientierten Verwachsung von größter Bedeutung zu sein scheint. Unsere Kenntnisse in dieser Richtung sind bisher noch recht mangelhaft, eine Tatsache, die natürlich in erster Linie darin begründet liegt, daß sich eben in vielen Fällen überhaupt nur annähernde Angaben über den herrschenden Bindungscharakter im Kristall machen lassen. Abgesehen von der oben erwähnten Arbeit von NEUHAUS (244), ist dem Verfasser kein auf breiterer Grundlage aufgebauter Versuch zur Berücksichtigung des Bindungscharakters in dem hier gegebenen Zusammenhang bekannt geworden. Man sollte versuchen, auf dem dort gewiesenen Wege unter Berücksichtigung möglichst vieler Einzelfälle weiterzukommen, wobei vielleicht zusätzlich noch nach dem Grad der geometrischen Übereinstimmung eine unterschiedliche Bewertung der betreffenden Einzelfälle erfolgen müßte.

Um die hinsichtlich der Unterschiede zwischen den Bindungscharakteren der beiden an einer orientierten Verwachsung beteiligten Partner gerade noch hinreichenden Bedingungen kennenzulernen, wird es besonders wichtig sein, Paare möglichst abweichender Bindungsart zu untersuchen. Dabei darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß die hereditären Verwachsungen, in der Natur jedenfalls, eine anscheinend recht bedeutende Rolle spielen. Manche bisher nicht recht einzuordnenden Fälle scheinen sich doch aufklären zu lassen, indem man die vermittelnde Rolle einer dritten Komponente in Rechnung setzt. Ob dieses vermittelnde Glied dabei als (submikroskopische ?) Reaktionsschicht zwischengeschaltet bleibt, oder ob es, wie RAMDOHR annimmt, nur das Gitter des einen Kristalles durch eine Art „Vorbehandlung“ zu einer orientierten Anlagerung des anderen geeignet macht, mag dabei von sekundärer Bedeutung sein und ist wohl überhaupt nur als gradueller Unterschied zu bewerten. Der Verfasser möchte jedenfalls annehmen, daß zum Zeitpunkt der Aufwachsung der jüngsten Komponente zumindest noch Reste des vermittelnden Gliedes vorliegen, die die hereditäre Verwachsung einleiten, ehe sie selbst u. U. vollständig verdrängt werden.

Zielsetzung

Die vorliegenden Tabellen der regelmäßigen Verwachsungen natürlicher Kristalle entstanden aus der Überzeugung heraus, daß es für jeden, der sich mit diesem Fragenkomplex befaßt, wichtig ist, die Gesamtheit der bisher bekannten Fälle zu kennen. Die mannigfaltigen Versuche, die Mechanik und Dynamik bei der orientierten Ausscheidung zu deuten, befaßten sich bisher naturgemäß meist mit leicht reproduzierbaren künstlichen Aufwachsversuchen, während das Auffinden neuer natürlicher Verwachsungspaare stets mehr oder weniger vom Zufall abhängig war und keineswegs ein systematisches Arbeiten auf diesem Gebiet ermöglichte. Infolgedessen findet sich die Literatur über neuerkannte natürliche Verwachsungspaare oft an sehr entlegenen Stellen und es erschien wünschenswert, gerade eine Liste der natürlich auftretenden orientierten Verwachsungen aufzustellen, da demgegenüber die Ergebnisse künstlicher Verwachsungsversuche stets automatisch Eingang in das Spezialschrifttum gefunden haben. Letztere mögen

deshalb einer späteren Zusammenstellung vorbehalten bleiben¹⁾, und es sei an dieser Stelle nur auf die oben zitierten Arbeiten verwiesen. Der Verfasser war bemüht, aufbauend auf der 1903 erschienenen grundlegenden Arbeit von MÜGGE (232), die seitdem erschienenen Beschreibungen orientierter Verwachsungen zu sammeln und in Tabellenform zusammenzustellen. Selbstverständlich konnte dabei Vollständigkeit nur erstrebt, aber nicht erreicht werden, zumal infolge der Kriegsergebnisse ein großer Teil der neueren ausländischen Literatur noch immer schwer erreichbar ist.

Hinsichtlich der Abgrenzung zu Nachbargebieten wurden etwa die gleichen Beschränkungen eingehalten, die schon MÜGGE seiner Arbeit zugrunde gelegt hatte. Nicht aufgenommen wurden also alle Verwachsungen der Glieder isomorpher Mischkristallreihen, ferner die Verwachsungen polymorpher Modifikationen, soweit es sich um einfache α — β -Umwandlungen handelt, deren Orientierung zueinander ohnehin auf der Hand liegt. (Arbeiten hierüber sind z. B. erschienen von WALLERANT (451), BAUMHAUER (23), SHOJI (389, 390).)

Auch die regelmäßigen Verwachsungen enantiomorpher Kristalle wurden, wie sämtliche Zwillingbildungen überhaupt, nicht behandelt (vgl. z. B. JOHNSEN (167), KREUTZ (189), BRAUNS (41, 42), STRUNZ (417)). Eine zusätzliche Einschränkung erfuhr die Arbeit gegenüber der MÜGGE'schen, indem nur natürliche Vorkommen berücksichtigt worden sind. Aus dem gleichen Grund sind auch Beispiele anomaler Mischkristallbildung nur dann in die Tabellen aufgenommen worden, wenn eine unmittelbare Beziehung zu natürlichem Vorkommen vorlag.

Die Anordnung der orientiert miteinander verwachsenen Paare sollte aus naheliegenden Gründen ursprünglich unter weitgehender Berücksichtigung der Bindungsarten der Partner geschehen. Versuche in dieser Richtung scheiterten jedoch schon sehr bald, weil sich herausstellte, daß bei einer solchen Anordnung die Zahl der fraglichen Fälle bei weitem überwiegen würde. Da der neue DANA (68) bisher nicht vollständig erschienen ist, wurde auf die „Mineralogischen Tabellen“ von STRUNZ (420) zurückgegriffen. Die betreffende Verwachsung wurde dabei an der nach der Systematik dem „Wirt“ zugehörigen Stelle beschrieben. Die Entscheidung, welcher der beteiligten Partner dabei als „Wirt“, welcher als „Gast“ anzusehen sei, war naturgemäß nicht immer ganz leicht, zumal zahlreiche Verwachsungen in beiden Richtungen, sei es als Entmischungen oder Aufwachsungen, verlaufen können. Die Voranstellung und Einordnung nach dem Wirtmineral in den Tabellen darf deshalb nur als allgemeiner Leitfaden, nicht als Gesetz betrachtet werden. Die Angabe auch der beobachteten Arten der jeweiligen Verwachsung (Aufwachsung, Entmischung, Umwandlung, orientierte Verdrängung usw.) erschien im Interesse der Übersichtlichkeit der Tabellen nicht ratsam. Es wurde daher jeweils nur möglichst kurz das Verwachsungsgesetz durch Angabe der koinzidierenden Flächen- und Kantensymbole beschrieben, wobei die in den „Mineralogischen Tabellen“ aufge-

¹⁾ Vgl. hierzu die soeben erschienene Arbeit von A. NEUHAUS: Orientierte Kristallabscheidung (Epitaxie) (Partiellisomorphe Systeme XI). — Fortschr. Min., 29/30 (1950), S. 136—296.

fürten Achsenverhältnisse für die Indizierung maßgeblich waren. In wenigen Ausnahmefällen und dort, wo Mehrdeutungen möglich erschienen, wurden die zugrunde gelegten Achsenverhältnisse mit angegeben. Außerdem wurden strukturelle Ausdeutungen, soweit sie bereits beschrieben sind, in die Tabelle in möglichst kurzer Form aufgenommen, wobei die Zahlenangaben vielfach unter Zugrundelegung neuerer Strukturdaten geändert worden sind. Am Rande finden sich jeweils die Literaturhinweise, denen die betreffenden Angaben entnommen sind. In einer Reihe von Fällen hat der Verfasser von sich aus die Ausdeutungen hinzugefügt.

Von den aufgeführten Verwachsungspaaren wird nach tiefergehenden Untersuchungen ein guter Teil zweifellos wieder auszuschneiden bzw. überhaupt erst zu bestätigen sein. Andere, die bisher so mangelhaft beschrieben sind, daß eine Aufnahme in die Tabellen nicht gerechtfertigt erschien, oder auch solche, die dem Verfasser trotz sorgfältiger Bemühungen bisher entgangen sind, werden hinzukommen.

Tabelle der natürlich auftretenden orientierten Verwachsungen

Die Verwachsungspaare sind unter Voranstellung des „Wirts“ (soweit ein solcher erkennbar ist) nach der Systematik der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage von H. STRUNZ (420) angeordnet. Ein alphabetisches Register auch der „Gastmineralien“ findet sich am Schluß der Arbeit.

Verwachsungspaare, für die in der Literatur keine näheren Angaben auffindbar waren, sind in der Tabelle nur mit den Mineralnamen und dem Literaturzitat aufgeführt.

Die Zahlen rechts am Rande beziehen sich auf das Literaturverzeichnis. Angaben, die vom Verfasser hinzugefügt wurden, sind durch ein V gekennzeichnet.

I. Elemente

Kupfer — Cubanit 318

Kupfer — Marshit

Anomaler Mischkristall. Vermutete Verwachsung:

Kupfer (001) [100] // Marshit (001) [110]

Kupfer in (001) flächenzentriertes Netz mit $a = 3,61$ 378

Marshit in (001) quadratische Masche mit $a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,28$

Kupfer — Cuprit

Achsenparallele Verwachsung.

Kupfer: flächenzentriertes Würfelgitter mit $a = 3,61$ 232, 400

Cuprit: in (100) und (111) reine Cu-Ebenen eines 378, 379b

flächenzentrierten Würfelgitters mit $a = 4,26$ 226, 227

Bei der Untersuchung von Reaktionsschichten auf Cu wurde festgestellt, daß Cu_2O auf den (111)- und (110)-Flächen des Cu im Sinne der Unterlage orientiert wird. Dagegen wächst es auf (100)-Flächen des Cu mit (111) auf. 428

Die zuletzt genannte Orientierung ist strukturell zu verstehen, wenn:		
Kupfer (001) [110] // Cuprit (111) [1 $\bar{1}$ 0]		
Kupfer: In (001) einfach quadratisches Netz mit		V
	$a/2 \cdot \sqrt{2} = 2,55 = \frac{1}{2} \cdot 5,10$	
Cuprit: In (111) zentrierte Rechteckmaschen mit		
	$d = a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,01; d \cdot \sqrt{3} = 5,21$	
Silber (einschl. Animikit) — Dyskrasit		
Silber (111) // Dyskrasit (001)		
Silber: In (111) Ag-Abstände	= 2,884	138, 400, 371
Dyskrasit: In (001) pseudo-hexagonale Anordnung		379b, 318
der Ag mit	2,984	
Ag-Simultanebenen		
Vielleicht auch Dyskrasitlamellen in Ag ₆ Sb!		80
Gold — AuCu		
Skelette Cu-reicher Lamellen // Gold (100)		318
Platin — Iridium		
Entmischungskörper von Iridium // Platin (100)		318
Platin: a = 3,91		
Iridium: a = 3,83		
Platin — Iridosmium (und Osmiridium)		
Täfelchen von Iridosmium // Platin (111)		318
Platin in (111) Pt-Abstände	$a/2 \cdot \sqrt{2} = 2,77$	V
Iridosmium in (0001) (Os, Ir)-Abstände	a = 2,90	
Platin — Braggit (?)		318
Platin — ? Cooperit		357
Platin — Sperryolith		
Orientierte Stäbchen von Sperryolith in Platin		357
Platin in (100) flächenzentriertes Netz mit	a = 3,91	
Sperryolith in (100) einfach quadratisches Netz mit		V
	$a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,20$	
Platin — ?		
Mehrere anisotrope Komponenten // (111)		318
Taenit — Kamazit		
Taenit (111) [1 $\bar{1}$ 0] // Kamazit (110) [1 $\bar{1}$ 1]		34, 466, 70
Ebenenabstand Taenit (111) : 2,073		
Ebenenabstand Kamazit (110) : 2,022		68
Periode Taenit [1 $\bar{1}$ 0] : 2,538		
Periode Kamazit [1 $\bar{1}$ 1] : 2,476		
Kamazit — Schreibersit		
Das Verwachsungsgesetz scheint nicht hinreichend bekannt zu sein. Berichtet wird von Einlagerungen des Schreibersits		290a, 34, 143,
// Kamazit (100), (210), (211), (221) und (111)		35, 51, 318
Die Angaben widersprechen sich oft.		

Die beste Strukturanalogie ergibt sich für

Kamazit (210) [001] // Schreibersit (110) [001] 143

Kamazit [210] = $\frac{1}{2} \cdot 12,78$; $a = \frac{1}{3} \cdot 8,58$

Schreibersit [110] = 12,75; $c = \frac{1}{2} \cdot 8,84$

Kamazit — Troilit

Troilitplatten // Kamazit (110) oder (100) 143, 325

Cohenit — Troilit

Cohenit $c = 6,74$; $b = 5,07$ 212

Troilit $a = \frac{1}{2} \cdot 6,86$; $c = 5,68$ V

Arsen — Arsenolith

Arsen (0001) [$11\bar{2}0$] // Arsenolith (111) [$1\bar{1}0$] 232

Arsen: In (0001) hexagonales Netz mit As-Abständen = 3,77

Arsenolith: In (111) As-Ebenen mit je 2 Arten gleich- 400

seitiger und gleichschenkliger Dreiecke mit As-Abständen

von 3,28; 3,94 und 4,54. Mittelwert der As-Abstände = 3,97

Stibarsen — Arsen (Allemontit III)

Spaltbarkeit setzt durch beide Komponenten fort 460, 80, 318

Stibarsen — Antimon (Allemontit I)

Sehr regelmäßige graphische Verwachsung; erinnert an WIDMANNSTÄTTEN-Struktur. 460, 80, 318

Antimon — „Silberkies“

Tafeln von „Silberkies“ // Antimon (10 $\bar{1}1$) 318

Diamant — Graphit (Cliftonit)

Diamant (100) // Graphit (0001) 154, 420

II. Sulfide

Allargentum — Sb-haltiges Silber (Animikit)

(Allargentum = hexagonale Modifikation von (Ag, Sb), der ϵ -Phase entsprechend)

Allargentum wird in nur einer Richtung von Animikit orientiert verdrängt. 318

Allargentum — Dyskrasit

Einlagerung der Dyskrasitlamellen kaum von der kubischen Anordnung (// Silber (111)) zu unterscheiden, doch sind gelegentlich mehr als vier Lamellenscharen zu erkennen. Wahrscheinlich übernehmen die Flächen (10 $\bar{1}1$) des Allargentum die Rolle des Oktaeders, vielleicht auch (0001). 318

Rickardit — Weissit

Ein Aggregat, das durch orientierte Pseudomorphosierung eines kubischen Minerals (vielleicht α -Weissit) entstanden ist. Die Weissitlamellen liegen // (111) der kubischen Form. Der Rickardit besteht aus traubigen Massen einheitlich orientierter Körner. 318

Nagyagit — Petzit	
Lamellarer Petzit // Nagyagit (010)	145
Nagyagit — Sylvanit	
Lamellarer Sylvanit // Nagyagit (010)	145
Nagyagit — Altit	
Leisten von Altit // Nagyagit (010)	145
Nagyagit — ?	
Zwei stark anisotrope Minerale // Nagyagit (010)	145
Tetradymit — Tellurobismutit	
Entmischung von Tellurobismutit // Tetradymit (0001).	318
Tetradymit — Wismutglanz	
Wismutglanz // Tetradymit (0001)	318
Im Falle einer Verwachsung mit Wismutglanz (001) sind folgende Beziehungen auffällig:	
Tetradymit: $a = \frac{1}{3} \cdot 12,93$; $a \cdot \sqrt{3} = \frac{1}{3} \cdot 22,39$	V
Wismutglanz: $b = 11,27$; $a = \frac{1}{3} \cdot 22,26$	
In energetischer Hinsicht stellen sich jedoch dieser Deutung Schwierigkeiten entgegen.	
Kupferglanz — Covellin	
Kupferglanz (001) // Covellin (0001)	3, 318
Das Gitter des rhombischen Kupferglanzes ist noch nicht gesichert. Aus der orientierten Umwandlung von Neodigenit in Kupferglanz läßt sich jedoch auf pseudo-hexagonale S-Ebenen in (0001) schließen, die einen Atomabstand von etwa 3,93 haben werden ($= a/2 \cdot \sqrt{2}$ Neodigenit). Dem entsprechen dann auch recht gut die folgenden Werte:	V
Kupferglanz: $a = 3 \cdot 3,97$; $b = 4 \cdot 6,82$	
Covellin: $a = 3,76$; $a \cdot \sqrt{3} = 6,51$	
Kupferglanz — ?	
In ehemals hexagonalem Kupferglanz sind linsenförmige Körperchen // (001) eingelagert. Ihre Form ist den Hämatit-Diskens im Ilmenit ähnlich.	318
Hochkupferglanz — Kupferglanz	
Hochkupferglanz (0001) // Kupferglanz (001)	318
Vgl. „Neodigenit — Kupferglanz“	
Neodigenit — Dyskrasit	
Einschlüsse von Dyskrasit oktaedrisch in Neodigenit angeordnet.	318
Neodigenit — Melonit	
Einlagerungen von Melonit oktaedrisch in Neodigenit angeordnet.	318
Neodigenit: In (111) Cu-Abstände $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,93$	V
Melonit: In (0001) Ni-Abstände $a = 3,86$	

Neodigenit — Tetradymit

Einlagerungen von Tetradymit oktaedrisch in Neodigenit angeordnet 318

Neodigenit: In (111) S-Abstände $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,93$ V

Tetradymit: In (0001) S-Abstände $a = 4,31$

Neodigenit — Kupferglanz

1. Neodigenit (111) // Kupferglanz (001) 352, 375, 195,

Neodigenit: In (111) zentrierte Rechteckmaschen mit 318

$d = \frac{1}{3} \cdot 11,79$; $d \cdot \sqrt{3} = \frac{1}{4} \cdot 27,24$ V

Kupferglanz: In (001) $a = 11,90$; $b = 27,28$

2. „Typisch lamellarer Kupferglanz.“

Wird bei dem Zerfall von Neodigenit zunächst Hochkupferglanz gebildet, so treten, da dieser bei 103° selbst in 3 Lamellensysteme zerfällt, 12 verschiedene Orientierungen rhombischer Lamellen auf. 318

Eine mögliche Deutung nach SCHNEIDERHÖHN ist:
Neodigenit (100) [011] // Kupferglanz (010) [001]
(6 gleichwertige Stellungen!)

Neodigenit — Stromeyerit

Stromeyerit // Neodigenit (111) 80

Neodigenit — Bornit

1. Neodigenit (100) [001] // Bornit (100) [001] 195, 318

Verwachsungsebenen sind wahrscheinlich diejenigen Metallebenen, auf denen Kräfteausgleich durch angrenzende S- bzw. S—Cu-Ebenen herrscht. 195

Neodigenit: $a = 5,56$; Metallebenenabstand $a/2$

Bornit: $a/2 = 5,46$; Metallebenenabstand $a/4$

2. Neodigenit (111) // Bornit (111) 138, 375, 400,

Neodigenit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,93$; S-Ebenenabstand = 3,21 371, 195, 372,

Bornit: $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,86$; S-Ebenenabstand = 3,15 350, 80, 318

Neodigenit — Kupferkies

195

Neodigenit — Covellin

Neodigenit (111) [110] // Covellin (0001) [1010] 353, 400, 19,

371, 80, 318

S-Abstände in Neodigenit (111) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,93$

S-Abstände in Covellin (0001) $a = 3,76$

Abstand übereinstimmender 195

S-Ebenen; Neodigenit $3a \cdot \sqrt{3} = 28,88$

Covellin $2c = 32,52$

Neodigenit — Wittichenit

Wittichenit in Neodigenit oktaedrisch angeordnet 318

Neodigenit: In (111) zentrierte Rechteckmaschen mit

$a/2 \cdot \sqrt{2} = \frac{1}{2} \cdot 7,86$; $a/2 \cdot \sqrt{6} = 6,81$

Wittichenit: $a = 7,66$; $c = 6,69$ V

Neodigenit (111) S-Ebenenabstand = $\frac{1}{3} \cdot 9,63$

Wittichenit: $c = 10,31$

Berzelianit — Klockmannit	
Klockmannit // Berzelianit (111)	318
Die Verwachsung dürfte der von Neodigenit und Covellin analog sein.	V
Umangit — Klockmannit	
Klockmannitlamellen // der Basis des (? hexagonalen)	318
Umangit	
Hochsilberglanz — Silberglanz	
Orientierte Paramorphosen. Gesetz der Einlagerung der Lamellen bisher nicht eindeutig festgestellt. Möglicherweise analog Neodigenit — Kupferglanz.	375, 318
Hochsilberglanz — Kupferkies	
Überzüge von Kupferkies auf Silberglanz, „derart, daß die Flächen des ersteren gleichzeitig schimmern“.	232, 136, 400
Die Deutung von SPANGENBERG und NEUHAUS (400) ist hin- fällg, da damals die Struktur des Hochsilberglanzes noch nicht bekannt war. Die Verwachsung dürfte auf der Ähnlichkeit der (100)- bzw. (110)-Flächen beruhen:	V
Hochsilberglanz: $a = 4,88$	
Kupferkies: $a = 5,24$; $c/2 = 5,15$	
Hochsilberglanz — Polybasit	
Hochsilberglanz (111) // Polybasit (001)	232, 400
Heazlewoodit — Shandit	
Shandit in Lamellen // Heazlewoodit (0001)	317
gleich orientiert, mit durchlaufender Spaltbarkeit	
Gitter sind direkt kommensurabel	319
Heazlewoodit — Pentlandit	
Heazlewoodit [0001] // Pentlandit [111]	317
Heazlewoodit — ? Millerit	
Heazlewoodit (0001) // ? Millerit (0001)	317
Shandit — Zinkblende	
Tafeln von Zinkblende // Shandit (0001)	317
Zinkblende: $a/2 \cdot \sqrt{3} = 4,69$	319
Shandit: $c/3 = 4,54$	
Bornit — Melonit	
Bornit (111) // Melonit (0001)	318
Bornit: In (111) $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,86$	V
Melonit: $a = 3,83$	
Bornit — Nagyagit	
Bornit [100] // Nagyagit [001]	318
Bornit: $a = 10,93$; $= \frac{1}{3} \cdot 32,79$	V
Nagyagit: $a = 12,5$; $c = 30,25$	
Bornit — Tetradymit	
Bornit (111) // Tetradymit (0001)	318
Abstände der S-Ebenen in Bornit [111] und Tetradymit [0001] unterscheiden sich nur um 5,43 %.	350

Bornit — Kupferglanz	341, 195, 372,
Kupferglanz // Bornit (100)	318
Bornit — Kupferkies	
1. Bornit (100) [010] // Kupferkies (100) [010]	353, 46, 341,
Bornit: $a/2 = 5,46$	400, 302, 371,
Kupferkies: $a = 5,24$	370, 5, 350, 318
$c/2 = 5,15$	
Bornit: Metallebenenabstand $a/4 = 2,73$	195
Kupferkies: Metallebenenabstand $a/2 = 2,62$	
bzw. $c/4 = 2,58$	
Eine Cu/Fe-Ebene des Bornits fällt mit einer Cu/Fe-Ebene des Kupferkieses zusammen	
2. Bornit (111) $[1\bar{1}0]$ // Kupferkies (111) $[1\bar{1}0]$	138, 400,
! Kupferkies wird kubisch aufgefaßt !	80, 318
Bornit: S-Abstände in (111) $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,86$	
Kupferkies: Mittel der S-Abstände in (111) 3,68	195
Bornit: S-Ebenenabstände in [111] 3,15	
Kupferkies: S-Ebenenabstände in [111] 3,02	
Bornit — Covellin	318
Bornit: S-Abstände in (111) $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,86$	400
Covellin: S-Abstände in (0001) $a = 3,76$	
Bornit — Hämatit	
Hämatit anscheinend mit (0001) // Bornit (111)	318
Pentlandit — Kupferkies	
Kupferkies netzförmig // Pentlandit (111)	318
Pentlandit: S-Atome bilden kubisch dichteste Kugelpackung mit $a/2 = 5,01$	
Kupferkies: S-Atome bilden verzerrte kubisch dichteste Packung mit $a = 5,24$	V
bzw. $c/2 = 5,15$	
Pentlandit — Chalkopyrrhotin	
Chalkopyrrhotin als Entmischungskörper oder Zerfallslamellen wohl // Pentlandit (111)	318
Pentlandit — Cubanit	
Cubanitlamellen // Pentlandit (100)	318
Pentlandit — Vallerit	
Die Valleritkörper sind oft // Pentlandit (111) geradlinig begrenzt, löschen aber // Pentlandit (100) aus.	354, 355, 36, 318
Zinkblende — Zinnkies	
Zinkblende (100) [001] // Zinnkies (001) [100] bzw. // Zinnkies (100) [001]	353, 322, 371, 301, 4, 180, 5,
Die Verwachsung erfolgt analog derjenigen zwischen „Kupferkies — Zinkblende“.	383, 80, 318
Zinkblende: $a = 5,42$	
Zinnkies: $a = 5,46$	
$c/2 = 5,36$	

Bei der Entmischung von Zinkblende in Zinnkies ist Zinnkies (001) manchmal entschieden vor (100) bevorzugt. In seltenen Fällen besaß der Wirt bei der Entmischung anscheinend noch reguläre Symmetrie. 301

Zinkblende — Fahlerz

Zinkblende (111) [110] // Fahlerz (111) [110] 232

Zinkblende: S-Abstände in (111) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,83$

Fahlerz besitzt gleiche Anordnung der S-Atome, doch können bis zu $\frac{1}{4}$ der Plätze 318, 400, 259

unbesetzt bleiben $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,65$

Zinkblende — Wurtzit

Zinkblende (111) [110] // Wurtzit (0001) [1120] 389, 390

Exakt beschrieben nur an künstlich umgewandelter Blende

Zinkblende — Magnetkies 299, 5, 383, 80, 318

S-Simultanebenen nach Zinkblende (111) bzw. Magnetkies (0001) 400

Zinkblende — Cubanit 400, 318

Zinkblende — Covellin

1. Zinkblende (110) [001] // Covellin (1010) [0001]

Zinkblende: $a = \frac{1}{3} \cdot 16,26$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,83$

Covellin: $c = 16,26$; $a = 3,76$

2. Zinkblende (111) [110] // Covellin (0001) [1120] 112

Zinkblende: In (111) hex. Netz mit $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,83$

Covellin: In (0001) hex. Netz mit $a = 3,76$

Zinkblende — Bournonit

Bestimmung der Verwachsungsrichtungen bisher unmöglich. 431

Zinkblende: $a = \frac{1}{3} \cdot 16,26$

Bournonit: $a = \frac{1}{2} \cdot 16,20$ V

$c = \frac{1}{2} \cdot 15,50$

$b = \frac{1}{2} \cdot 17,30!$

Zinkblende — Pyrit

Achsenparallel

Zinkblende: $a = 5,42$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,83$

Pyrit: $a = 5,40$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,82$ 243, 383

Anomales Mischsystem mit Inkommensurabilität der chemischen Formeln und der Bindungsarten.

Onofrit — Zinnober

Lamellen von Zinnober // Onofrit (111) 307, 318

Onofrit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,17$ V

Zinnober: $a = 4,14$

Bei den Verwachsungen mit Kupferkies und Zinnkies als Partner wird im Nachfolgenden für die Flächen- und Kantensymbole die klassische Aufstellung mit

$$c' \text{ morpholog.} = c/2 \text{ strukt.}$$

gewählt, so daß z. B. die Pseudooktaederflächen das Symbol (111) erhalten!

Kupferkies — Kupferglanz

Rhombischer Kupferglanz // Kupferkies (111) 272, 318

Kupferkies — Zinkblende

1. a) Kupferkies (100) [001] // Zinkblende (100) [001] 232, 353,

b) Kupferkies (001) [100] // Zinkblende (100) [001] 136, 129,

Kupferkies: $a = 5,24$ 333, 299, $c' = c/2 = 5,15$ 138, 400,Zinkblende: $a = 5,42$ 64, 371

2. Kupferkies (111) // Zinkblende (111) 302, 36,

Kupferkies: In (111) Rauten mit ca. 3,7 und $119^\circ 30'$ 5, 80, 318Zinkblende: In (111) Rauten mit 3,83 und 120°

Die Verwachsungen erfolgen trotz stark abweichender 383

Bindungsart bei analoger chemischer Formel

Kupferkies — Fahlerz1. Kupferkies (111) $[1\bar{1}0]$ // Fahlerz (111) $[1\bar{1}0]$

2. Kupferkies (001) [100] // Fahlerz (100) [001]

Kupferkies (100) [001] // Fahlerz (100) [001] 232, 259, 400,

Kupferkies: S-Abstände in (001) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,69$ 306, 431, 80,

in (100) und (111) im Mittel 3,70 318

Fahlerz: S-Abstände in (100) und (111) 3,65

3. Nadelförmiger Kupferkies ist mit der Nadelachse senkrecht zu Fahlerz [011] aufgewachsen. Die Nadeln liegen Fahlerz (211) an; auf (111) weichen sie anscheinend um einen geringen Winkel von der Fläche ab. 75

Kupferkies — Cubanit

Kupferkies (111) // Cubanit (001) 138, 355, 375,

Die Cubanittafeln sind in sich Drillinge nach (110); sie 371, 400, 36,

waren bei Entmischung wahrscheinlich hexagonal. 80, 318, 176,

296, 367, 300

Kupferkies: In (111) S-Abstände im Mittel $\frac{1}{3} \cdot 11,1$ $3,70 \cdot \sqrt{3} = 6,41$ Cubanit: $a = 6,43$ $b = 11,04$ V

Die Struktur des Cubanit ist bei Projektion auf (001) aus einem hexagonalen Gitterwerk aufgebaut.

Kupferkies — Bleiglanz

1. achsenparallel 232, 122, 136

2. Kupferkies (111) // Bleiglanz (111); (Winkeldifferenz zur Stellung 1.: $0^\circ 24'$!) 400, 358Kupferkies: $a = 5,24$ $c/2 = 5,15$ 129Bleiglanz: $a = 5,93$ **Kupferkies — Covellin**

Kupferkies (111) // Covellin (0001) 318

Kupferkies: In (111) S-Abstand im Mittel 3,70 195

Covellin: In (0001) S-Abstand $a = 3,76$

Kupferkies — Valleriit	354,
Valleriit in Lamellen // Kupferkies (100) und (001). Der	302,
Valleriit löscht jedoch schräg zur Längsrichtung in min-	36,
destens zwei verschiedenen Orientierungen aus. — Die Be-	306,
obachtungen sind bisher nicht einheitlich gedeutet.	318
Kupferkies — Bournonit	250
Kupferkies — Linneit	
Kupferkies (100) [001] // Linneit (100) [001]. Abstände	
entsprechender Gitterpunkte liegen innerhalb der Tole-	153, 318
ranzgrenze	
Kupferkies: $a = \frac{1}{2} \cdot 10,48$	
$c = 10,30$	
Linneit: $a = 9,40$	
Kupferkies — Pyrit	
1. Kupferkies (111) // Pyrit (111)	333,
Kupferkies: Cu/Fe-Abstände im Mittel 3,70	400,
Pyrit: Fe-Abstände $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,82$	383,
Inkommensurabilität der chemischen Formel bei gleichem Typ	318
der Bindekräfte	
2. Kupferkies (100) [001] // Pyrit (100) [001]	151
3. Kupferkies (101) [11 $\bar{1}$] etwa // Pyrit (102) [010]	25
Kupferkies — Markasit	
Tafliger Markasit // Kupferkies (111)	318
Kupferkies — Magnetit	
Orientierte myrmekitische Verwachsung von Kupfer-	318
kies und Magnetit	
Chalkopyrrhotin — Kupferkies	
Lamellensysteme von Kupferkies in Chalkopyrrhotin	318
Zinnkies — Kupferkies	
Verwachsung nach (001) oder (100) bei dreidimensiona-	353, 136, 322,
ler Strukturanalogie.	301, 371, 400,
Zinnkies: $a = 5,46$; $c = 10,72$	138, 4, 5, 313,
Kupferkies: $a = 5,24$; $c = 10,30$	318
Bei Entmischung von Kupferkies in Zinnkies ist am Zinnkies	
(001) entschieden vor (100) bevorzugt. — In seltenen Fällen be-	318
satz der Wirt bei der Entmischung anscheinend noch reguläre	
Symmetrie.	
Zinnkies — Fahlerz	
Zinnkies (111) [1 $\bar{1}$ 0] // Fahlerz (111) [1 $\bar{1}$ 0]	402, 4, 80
Analog Kupferkies-Fahlerz	
Zinnkies: $a = 5,46$; $c = 10,72$	
Fahlerz: $a = 2 \cdot 5,16 = 10,32$	
„Zinnkiesverwandte“	
Die bisher wenig bekannten Mineralien „Zinnkies ? I“	313,
bis „? IV“ treten untereinander und mit dem Zinnkies	318
i. e. S. in orientierten Verwachsungen auf.	

Fahlerz — Bleiglanz	232, 400
1. Fahlerz (001) [110] // Bleiglanz (001) [100]	
2. Fahlerz [110] // Bleiglanz [110]; Bleiglanz ($\bar{1}\bar{1}1$) und (001) bilden stumpfe einspringende Winkel mit Fahlerz ($\bar{1}\bar{1}1$)	470
Fahlerz — Wismutglanz	
Nadeln von Wismutglanz // Fahlerz (111)	318
Fahlerz: $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,65$	V
Wismutglanz: $c = 3,97$	
Fahlerz — Pyrit	
achsenparallel	379b, 232
Fahlerz: $a = 10,32$	
Pyrit: $2a = 10,408$	400
Polymere Strukturanalogie	
Fahlerz — Arsenkies	306
Fahlerz — Gudmundit	306
Enargit — Kupferglanz	
Orientierte Verdrängung // Enargit ? (010)	318
Enargit — Zinkblende	
Enargit (001) // Zinkblende (111)	318
Enargit: (001) pseudohex. $a = 6,46$; $b = 2 \cdot 3,72$	
Zinkblende: In (111) zentrierte Rechtecke mit $a/2 \cdot \sqrt{6} = 6,63$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,83$	
Luzonit (einschl. Famatinit) — Enargit	
Zwillingsenebene des Luzonit // Enargit (110); zumindest fällt die Zwillingsenebene des Luzonit in die Prismenzone des Enargit.	68, 318
Magnetkies — Pentlandit	
Magnetkies (0001) [$10\bar{1}0$] // Pentlandit (111) [$1\bar{1}0$]	
Wahrscheinlichste Verwachsungsflächen sind wohl die Metallebenen:	
Magnetkies: Me-Abstand in (0001) $a = 3,43$	353, 92
Pentlandit: Me-Abstand in (111) $a/4 \cdot \sqrt{2} = 3,55$	371, 355
Magnetkies: Me-Ebenenfolge in [0001] $c/2 = 2,84$	83, 212
Pentlandit: Me-Ebenenfolge in [111] $a/6 \cdot \sqrt{3} = 2,89$	80, 318
Magnetkies — Kupferkies	
Magnetkies (0001) [$10\bar{1}0$] // Kupferkies (111) [$1\bar{1}0$]	138, 400
S-Simultanebenen mit	379b, 371
Magnetkies: In (0001) S-Abstände $a = 3,43$	36, 80
Kupferkies: In (111) S-Abstände (Mittel) $3,70$	318
„Magnetkies“	
α - und β -Lamellen (nach SCHOLTZ) // (0001) oder auch unregelmäßig gelagert. Wahrscheinlich Ursache der häufigen Abweichungen von der theoretischen Formel FeS.	360
	318
	181

Magnetkies — Bleiglanz

Magnetkies (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Bleiglanz (100) [001]

Polymere Struktur analogie:

Magnetkies: In (10 $\bar{1}$ 0) reine S-Ebenen, zentriert durch gleich-
artige Ebenen in 0,99 Abstand, mit

$$a = \frac{1}{3} \cdot 10,29; \quad c = 5,68$$

232
129
400, 379b

Bleiglanz: In (100) durch Pb-zentriertes Netz von S mit

$$a = \frac{1}{2} \cdot 11,86 \quad = 5,93$$

Magnetkies — Pyrit

Magnetkies (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Pyrit (100) [001]

Polymere Struktur analogie:

Magnetkies: In (10 $\bar{1}$ 0) Fe-Ebenen mit $a = \frac{1}{3} \cdot 10,29$; $c/2 = \frac{1}{2} \cdot 5,79$ Pyrit: In (100) zentr. Fe-Ebenen mit $a = \frac{1}{2} \cdot 10,8$ = 5,4232
400
379b
318

Magnetkies — „Zwischenprodukt“

Bei der Umwandlung von Magnetkies in Pyrit bzw. Markasit
entsteht ein lebhaft anisotropes, grauweißes Erz, das dem Magnet-
kies streng // (0001) eingelagert ist.

318

Magnetkies — Markasit

Markasit: $a : b : c = 0,761 : 1 : 1,218$ Magnetkies (10 $\bar{1}$ 0) [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] // Markasit (001) [100]Magnetkies: In (10 $\bar{1}$ 0) Fe- bzw. S-Ebenen mit

$$a = 3,43; \quad c/2 = \frac{1}{3} \cdot 8,52$$

Markasit: In (001) Fe- bzw. S-Ebenen mit

$$a = 3,38; \quad b = \frac{1}{2} \cdot 8,88$$

232
286
400
379b
68

Magnetkies — Arsenkies

Arsenkies: $a : b : c = 0,675 : 1 : 0,594$ Die Verwachsung erfolgt analog Magnetkies — Mar-
kasit.Das Gitter des Arsenkieses kann als Überstruktur des Marka-
sits betrachtet werden:Arsenkies: $a/2 = 3,21$; $b/2 = 4,75$; $c = 5,65$ Markasit: $a = 3,38$; $b = 4,44$; $c = 5,41$ 232
400
68

Magnetkies — Magnetit

Magnetkies (0001) // Magnetit (111)

360

Rotnickelkies — Maucherit

191

RAMDOHR (318) berichtet demgegenüber von durchaus un-
orientierter Stellung der beiden Minerale zueinander. Immerhin
scheinen die folgenden Beziehungen eine Orientierung noch eben
zuzulassen:Rotnickelkies: $2a = 7,14$

$$a \cdot \sqrt{3} = 6,18; \quad 4c = 20,4$$

Maucherit: $a = 6,84$; $c = 21,83$

V

Rotnickelkies — ?

Diskusartige Körper zweier Erze // (0001)

318

Millerit — Zinkblende

153

Millerit — BleiglanzMillerit (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Bleiglanz (100) [001]

Die Strukturen liefern keine einfache Erklärung für das Verwachsungsgesetz. Verständlich wäre die Aufwachsung aber für die Hochtemperaturform von NiS. Dieses ist also vermutlich erst sekundär umgewandelt.

153

Cubanit — Magnetkies

Der Magnetkies ist dem Cubanit nach einer Pyramide orientiert eingelagert.

36, 310

80, 318

Die Struktur des Cubanit ist, bei Projektion auf (001), aufgebaut aus einem hexagonalen Gitterwerk:

V

$$a = 6,43; \quad b = 11,04; \quad c = 6,19$$

$$\text{Magnetkies: } 2a = 6,86; \quad 2a \cdot \sqrt{3} = 11,87; \quad c = 5,68$$

Sternbergit — Pyrit („Friseit“)

283

Die Pyritbildung schreitet nach einer Pyramide netzförmig im „Silberkies“ fort.

318

Alabandin — Magnetkies

Tafliger Magnetkies // Alabandin (111)

318

Alabandin: S-Abstände in (111) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,68$ Magnetkies: S-Abstände in (0001) $a = 3,43$ **Bleiglanz — Antimon**

Pseudowürfel von Antimon eingeschlossen in Bleiglanz:

319

Bleiglanz (100) etwa // Antimon (10 $\bar{1}$ 1)

Bleiglanz: In (111) S- bzw. Pb-Ebenen mit den Atomabständen

$$a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,19$$

Antimon: Deformiert kubisches Gitter mit

$$a_{\text{hex}} = 4,3$$

V

Bleiglanz: $a = 5,93; \quad \alpha = 90^\circ 00'$ Antimon: $a_{\text{rh}} = 6,20; \quad \alpha = 86^\circ 58'$ **Bleiglanz — Wismut**

Bleiglanz [111] // Wismut [0001]

272a, 379c

Analog Bleiglanz — Antimon mit

Wismut: $a_{\text{hex}} = 4,54; \quad a_{\text{rh}} = 6,56; \quad \alpha = 87^\circ 34'$

V

Bleiglanz — TetradymitBleiglanz (111) [1 $\bar{1}$ 0] // Tetradymit (0001) [1 $\bar{2}$ 10]

449, 306

Anomales Mischsystem mit Inkommensurabilität der chemischen Formeln bei gleichem Typ der Bindekräfte

383, 318

Bleiglanz: In (111) S- bzw. Pb-Abstände $a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,19$

243

Tetradymit: In (0001) S- bzw. Bi-Abstände $a = 4,31$ **Bleiglanz — Kupferglanz**

244

„Harrisit“

Vielleicht eine orientierte Verwachsung von Neodigenit mit Bleiglanz.

232

Neodigenit: In (111) S-Abstände 3,93

400

Bleiglanz: In (111) S-Abstände 4,19

Bleiglanz — Hochsilberglanz

Täfelchen von Silberglanz // Bleiglanz (100), lokal auch	353, 400
// Bleiglanz (111) eingelagert	80, 318

Bleiglanz — Zinkblende (?)

Bleiglanz: $a = 5,93$	129
Zinkblende: $a = 5,42$	

Bleiglanz — Altit

achsenparallel	318
Bleiglanz: $a = 5,93$	
Altit: $a = 6,44$	

Bleiglanz — Hochschapbachit

Hochschapbachit // Bleiglanz (100) oder (111)	308
Beide Komponenten sind vom NaCl-Typ	80
Bleiglanz: $a = 5,93$	318
Hochschapbachit: $a = 5,64$	
(Über die weitere Orientierung Hochschapbachit — Schapbachit s. d.)	

Bleiglanz — Covellin

Orientierte Aggregate von Covellin // Bleiglanz (100)	318
Bleiglanz: $a = \frac{1}{3} \cdot 17,79 = \frac{1}{2} \cdot 11,86$	V
Covellin: $c = 16,26; a = \frac{1}{3} \cdot 11,28$	

Bleiglanz — ? Wismutglanz

Die Teilbarkeit mancher Bleiglanze nach (111) wird z. T. sicher	400
mit Recht auf orientierte Einlagerung von Wismutglanz zurückgeführt.	318
Bleiglanz: In (111) trigonales Netz mit Pb- bzw. S-Abständen	
$a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,19$	243
Wismutglanz: In einer (hk0)-Fläche pseudotrigonales Netz mit Bi- bzw. S-Abständen	3,97

Bleiglanz — Polybasit

Polybasit als „Silberträger“ // Bleiglanz (100)	318
---	-----

Bleiglanz — Bournonit

1. Bleiglanz (100) [011] // Bournonit (010) [001]	232
2. Bleiglanz (100) [001] // Bournonit (010) [001]	400
Bleiglanz: $a = \frac{1}{3} \cdot 17,79$	
Bournonit: $b = \frac{1}{2} \cdot 17,30$	

Für das Verwachsungsgesetz 1. könnte außerdem folgende Beziehung von Bedeutung sein:

Bleiglanz: $a \cdot \sqrt{2} = 8,38$	V
Bournonit: $a = 8,10$	

und für Verwachsungsgesetz 2. vielleicht:

Bleiglanz: $a = \frac{1}{3} \cdot 17,79$	
Bournonit: $a = \frac{1}{2} \cdot 16,20$	

Bleiglanz — Pyrargyrit

Pyrargyrit // Bleiglanz (111)	472
	80

- Bleiglanz — Markasit (?) 243
- Bleiglanz — Cotunnit 232, 400, 374
1. Bleiglanz (100) [011] // Cotunnit (012) [100]
mit Abweichungen von ca. 1° entsprechend Kompromißstellungen zu
Bleiglanz (010) // Cotunnit ($2\bar{3}2$) bzw. ($\bar{2}32$)
Bleiglanz: In (100) [011] $a \cdot \sqrt{2} = \frac{1}{2} \cdot 16,76$
Cotunnit: In (012) senkrecht zu [100] 17,70
 2. Bleiglanz (100) [010] // Cotunnit (010) [100] 315, 314
Bleiglanz: $a = \frac{1}{3} \cdot 17,79$
Cotunnit: $a = \frac{1}{4} \cdot 18,10$
 $c = \frac{1}{2} \cdot 18,06$
 3. Untergeordnet scheint auch die Spur der Gleitfläche (411) auf Bleiglanz (100) die Auflagerung der Cotunnit-Nadeln zu bedingen.
- Bleiglanz — Laurionit 374
Nadelachse des Laurionit (wrsl. [001]) // Bleiglanz [100] und [110]
Vielleicht handelt es sich um eine hereditäre Verwachsung nach Bleiglanz — Cotunnit
- Bleiglanz — Phosgenit 314, 374
Bleiglanz (100) [011] // Phosgenit (001) [100]
Wahrscheinlich hereditäre Verwachsung nach Bleiglanz — Cotunnit
Bleiglanz: $a \cdot \sqrt{2} = 8,38$
Phosgenit: $a = 8,14$
Bleiglanz: $a = \frac{1}{3} \cdot 17,79$ V
Phosgenit: $c = \frac{1}{2} \cdot 17,72!$
- Bleiglanz — Anglesit 315
Es handelt sich um hereditäre Verwachsungen nach Bleiglanz — Cotunnit
1. Bleiglanz (100) [011] // Anglesit (010) [100] 314
Bleiglanz: $a \cdot \sqrt{2} = 8,38$; $a = 5,93$
Anglesit: $a = 8,45$; $b = 5,38$
Daneben stehen Anglesitkristalle auch unter wechselnden Winkeln in die Bleiglanz (100)-Fläche ein, wobei die 011-Richtungen aber trotzdem einen orientierenden Einfluß erkennen lassen. 374
 2. Bleiglanz (100) [010] // Anglesit (100) [010] 374
Neben der Ähnlichkeit $a_{\text{PbS}} - b_{\text{PbSO}_4}$ besteht noch eine Maschenanalogie der Pb-Ionen.
 3. Bleiglanz (100) [010] // Anglesit (104) [010] oder Anglesit (013) [100]

Bleiglanz — Caracolit

374

Caracolit: $a : b : c = 1,1970 : 1 : 1,2325$; $\beta = 91^\circ 47'$ (Neuaufstellung SEELIGER)

Nach neuen Feststellungen von SEELIGER sind die Verwachsungen sicher hereditär nach Bleiglanz — Cotunnit bzw. Bleiglanz — Laurionit und betreffen immer nur ein Individuum der Viellinge.

Beobachtet wurden:

1. a) Bleiglanz (100) [001] // Caracolit (100) [001]
b) Bleiglanz (100) [011] // Caracolit (100) [001]
2. a) Bleiglanz (100) [001] // Caracolit (110) [001]
b) Bleiglanz (100) [011] // Caracolit (110) [001]
3. a) Bleiglanz (100) [001] // Caracolit (010) [001]
b) Bleiglanz (100) [011] // Caracolit (010) [001]

Altait — ?

Ein stark anisotropes Mineral wächst bei Verwitterung an den Spaltflächen des Altait orientiert weiter.

318

Hochschapbachit — Schapbachit

Die Verwachsung erfolgt anscheinend nach mehreren Gesetzen. Im umgewandelten Schapbachit besitzen die Lamellen pseudokubische Anordnung. Die Einzellamelle ist meist aus zwei verschieden orientierten Teilen aufgebaut, die außerdem noch Schräglamellierung aufweisen.

308

80

318

Hochschapbachit: $a = 5,64$; $a \cdot \sqrt{2} = 7,97$

Schapbachit: $c = 5,69$; $a = 8,14$
 $b = 7,87$

Covellin — Pyrit

Covellin (0001) [10 $\bar{1}$ 0] // Pyrit (111) [1 $\bar{1}$ 0]

1, 68

Covellin: $a = 3,76$

V

Pyrit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,82$

Covellin — Markasit

Orientierung noch nicht untersucht

318

Antimonglanz — Boulangerit

Gemeinsame Längsrichtung

318

Antimonglanz — Pyrargyrit

„Parallelverwachsung“

472

Wismutglanz — ? Emplektit

Lamellen von ? Emplektit // Wismutglanz (110)

318

Wolfsbergit — Silber (?)

Wolfsbergit: $a : b : c = 1,588 : 1 : 3,820$

Silber // Wolfsbergit (001) orientiert. (001) ist die vollkommene Spaltbarkeit des Wolfsbergits!

2

Berthierit — Antimonglanz

318

Polybasit — Kupferkies

Polybasit (001) [$\bar{1}$ 10] bzw. [100] // Kupferkies (111) [$\bar{1}$ 10]

232

Polybasit ist in (001) pseudohehexagonal, da $a : b = 1,732 : 1$

400

Polybasit — Stephanit	
Polybasit (001)//Stephanit (001)	232
Außerdem sind nach FRENZEL zwei Säulenflächen des pseudohexagonalen Polybasit//Stephanit (010)	400
Polybasit — ?	
Feine // (001) eingelagerte Körperchen einer Substanz mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie Polybasit.	318
Aikinit — Covellin	318
Aikinit — ? Emplektit	
? Emplektit löscht einheitlich mit dem Aikinitkristall aus.	318
Sartorit — Hutchinsonit	
Prismenkanten des Hutchinsonit // den unterliegenden Kanten des Sartorit	396 68
Sartorit — Baumhauerit	398
Rathit — Hutchinsonit	
Hutchinsonit symmetrisch auf den Prismenflächen des Rathit	396 68
Rathit — Baumhauerit	
Baumhauerit ist entlang zwei guten Spalt- und Absonderungsrichtungen des Rathit orientiert.	318
Rathit — Proustit	
Prismenkanten parallel	397
Jamesonit — Bleiglanz	
Watte- bis korkähnliche Massen, die jetzt aus Bleiglanz bestehen, aber eindeutig aus Jamesonit (oder Boulangerit) entstanden sein müssen. Gegenseitige Orientierung liegt vor, ist aber noch nicht geklärt.	318
Boulangerit — Jamesonit	318
Falkmanit — Boulangerit	318
Geokronit — Bleiglanz	
Bleiglanzlamellen // Geokronit (100), manchmal auch // Geokronit (101).	318
Geokronit — ? Boulangerit	
Lamellen von ? Boulangerit liegen schräg zu beiden Zwillings-ebenen des Geokronit, aber vielleicht // einer Spaltbarkeit. Die Lamellen löschen in zwei symmetrischen Stellungen schief zu ihrer Längsrichtung aus.	318
Galenobismutit — Bleiglanz	28
Bleiglanzeinschlüsse nach Galenobismutit [001] orientiert.	80
Proustit — Markasit	
Markasit: $a : b : c = 0,761 : 1 : 1,218$	
Proustit (01 $\bar{1}$ 2) [$\bar{2}$ 110]//Markasit (100) [010]	232
Pyrargyrit — Hochsilberglanz	
Pyrargyrit (11 $\bar{2}$ 0) [0001]//H-Silberglanz (110) [$\bar{1}$ 11]	232

Pyrrargyrit — Prousttit	318
Polydymit (bzw. Sychnodymit) — ? Kupferglanz	
? Kupferglanz als Lamellen // Polydymit (100)	242, 379c
Linneitgruppe — Millerit	153, 242
1. Linneitmineral (100) [001] // Millerit (10 $\bar{1}$ 0) [0001]	379c, 318
Linneit: $a = 9,40$	
Millerit: $c = \frac{1}{3} \cdot 9,45$	V
$a_{\text{hex}} = 9,60$	
2. Linneit [110] // Millerit [0001]	268
Linneit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 6,65$	
Millerit: $2c = 6,30$	V
Linneit — Bravoit (?)	
Innige Verwachsung; vielleicht orientiert	305, 318
Pyrit — Nagyagit	
Pyrit [100] // Nagyagit [001]	
Pyrit: $a = \frac{1}{8} \cdot 32,5$	350
Nagyagit: $c = 30,25$	
Pyrit — Bleiglanz	
1. Pyrit (100) [010] // Bleiglanz (111) [$\bar{1}$ 10]	231, 232, 285
Zahlreiche Deutungsversuche führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen.	333, 400, 243
2. Pyrit (100) [010] // Bleiglanz (100) [$\bar{1}$ 10]	285
Einige Angaben bei POGUE (285) lassen vermuten, daß zwischen den beiden angegebenen Orientierungen auch Übergänge vorkommen und lediglich die Bedingung:	
Pyrit [010] // Bleiglanz [$\bar{1}$ 10]	V
von Bedeutung ist. („Bisweilen erscheinen diese Kristalle (Bleiglanz) verlängert in der Richtung der Kante gegen die Oktaederfläche. In anderen Fällen sind zwei Würfelflächen am Bleiglanz gleich geneigt gegen die Pyritfläche.“)	
Pyrit — Gersdorffit	318
Pyrit — Magnetit	
Pyrit mit orientierten Einlagerungen von Magnetit.	318
Beide sind Umsetzungsprodukt von Magnetkies (s. d.).	
Kobaltglanz — Kupferkies	
Kobaltglanz (100) [001] // Kupferkies (100) [001]	231, 232, 136
Kobaltglanz: In (100) Quadrate von S-Atomen umgeben in Richtung [001] aus dem Schwerpunkt verschobenes As-Atom.	
$a = 5,60$	
Kupferkies: Rechteckmaschen von S-Atomen, umgeben ein in Richtung [001] aus dem Schwerpunkt verschobenes weiteres S.	400
$a = 5,24$	
$c/2 = 5,15$	
Infolge der azentrischen Atomlagen werden die durch 90° Drehung um die a-Achse des Kupferkieses erzielbaren Stellungen ungleichwertig und sind nicht realisiert.	

(ROYER (333) berichtet zwar ohne Quellenangabe von Aufwachsungen Kobaltglanz (100) // Kupferkies (001), doch ist anzunehmen, daß es sich hierbei um einen Irrtum handelt, der durch die ungenaue Wiedergabe der Beobachtungen MÜGGÆ's in der Arbeit von WALLERANT (450) verursacht worden ist.)

Kobaltglanz — Pyrit 318

Kobaltglanz: $a = 5,60$

Pyrit: $a = 5,40$

Kobaltglanz — Skutterudit (?) 318

Kobaltglanz: $a \cdot \sqrt{2} = 7,92$

Skutterudit: $a = 8,19 - 8,27!$

V

Ullmannit — Bleiglanz

Achsenparallel

Ullmannit: $a = 5,91$

403

Bleiglanz: $a = 5,93$

Markasit — Zinkblende (?)

Ein mögliches Verwachsungsgesetz wäre:

Markasit (001) [100] // Zinkblende (001) [110]

Markasit: Fe-Netz von zentrierten Rhomben mit

$$76^{\circ} 34' \text{ und } \sqrt{a^2 + b^2} = 5,58$$

400

Zinkblende: Zn- bzw. S-Ebenen von zentrierten Quadraten mit 90°

$$a = 5,42$$

Markasit — Pyrit

1. Markasit (001) [110] // Pyrit (100) [001]

232, 82, 227

Markasit: Parameter [110] = 5,58

Pyrit: $a = 5,42$

Deformation des rhombischen Markasitnetzes; in beiden Gittern treten nur Fe- oder S-Ebenen in Koinzidenz.

2. Markasit (001) [100] // Pyrit (100) [011]

400

(Gegen Stellung 1 ist der Pyrit $7^{\circ} 32'$ um [100] gedreht.)

Markasit: $a = 3,38; b = 4,44$

Pyrit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,82 = 3,82$

Die recht beträchtlichen Abweichungen sind gegensinnig!

Safflorit — Löllingit

318

Safflorit: $a = 2 \cdot 3,17; b = 4,86; c = 5,80$

V

Löllingit: $a = 2,85; b = 5,25; c = 5,92!$

Löllingit — Arsenkies

318

Arsenkies — Bleiglanz

Arsenkies (001) [100] // Bleiglanz (100) [011]

232

Arsenkies: In (001) $a/2 = 3,21; b/2 = 4,76$

Bleiglanz: In (100) $a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,19 = 4,19$

400

(Abweichungen gegensinnig!)

Arsenkies — Pyrit

Arsenkies (001) [100] // Pyrit (100) [011]

232

Arsenkies: $a = 6,42; b = 9,51$

Pyrit: $a \cdot \sqrt{2} = 7,64 = 7,64!$

400

(Abweichungen gegensinnig!)

Arsenkies — Safflorit

Arsenkies: $a = 6,42$; $b = 9,51$; $c = 5,65$ Safflorit: $a = 6,35$; $b = \frac{1}{2} \cdot 9,72$; $c = 5,80$

318

V

Chloanthit — Bravosit (einschl. Vaesit)

Chloanthit: $a = \frac{1}{2} \cdot 16,52$ Bravosit: $a \sim \frac{1}{3} \cdot 16,5$

318

Chloanthit — Gersdorffit

Chloanthit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 5,73$ Gersdorffit: $a = 5,72$

318

Realgar — Auripigment

Auripigment: $a : b : c = 1,199 : 1 : 0,443$; $\beta = 90^\circ 27'$

Realgar (100) [001] // Auripigment (010) [100]

68

III. Halogenide

Miersit — Jodargyrit

291, 401, 232

Miersit (111) // Jodargyrit (0001)

333, 379b—c

Miersit: Reine (Cu-, Ag-) oder J-Ebenen mit

Abständen J : J

$$a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,53$$

400

Jodargyrit: Reine Ag- oder J-Ebenen mit

Abständen J : J

$$a = 4,58$$

Chlorargyrit — Jodargyrit

Chlorargyrit (111) [110] // Jodargyrit (0001) [1120]

232

Die Verwachsungsebenen sind bei hexagonaler Anordnung mit

nur einer Atomart besetzt:

333

Chlorargyrit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,92$

400

Jodargyrit: $a = 4,58$

Sylvin — Steinsalz

Achsenparallel

17, 189, 327

Sylvin: $a = 6,28$

333, 400, 375

Steinsalz: $a = 5,63$

12

Sylvin — Hämatit

1. Sylvin (100) // Hämatit (0001)

2. Sylvin (111) // Hämatit (0001)

239

3. Sylvin (110) // Hämatit (0001) (selten)

207

Flußspat — Kupferkies

408

Flußspat — Wismutglanz

Lamellen von Wismutglanz // Flußspat (110)

447

Auffallend sind die folgenden Übereinstimmungen:

Flußspat: $a = \frac{1}{2} \cdot 10,92$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,85$

V

Wismutglanz: $a = 11,13$; $c = 3,97$

Flußspat — Pyrit

215, 232

Achsenparallel

408, 146

Induktion von Netzebenenkeimen:

Flußspat: $a = 5,45$

141

Pyrit: $a = 5,40$

- Flußspat — Markasit (?)**
 Stengel von Markasit // Flußspat ? [100]
 Daneben stehen andere Markasitstengel angenähert senkrecht auf Flußspat (110) 173
- Flußspat — Quarz** 232, 129
 Die folgenden Quarzflächen sind in Parallelstellung zu Flußspat (100) beobachtet:
 (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (0001), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 1).
 Auch eine Zonenübereinstimmung scheint gleichzeitig zu bestehen. 174
 In anderen Fällen liegt die Aufwachsfläche den genannten Kristallflächen nahe und gehört einer wichtigen Zone des Quarzes an.
- Flußspat — Eisenspat**
 Flußspat (111) [$\bar{1}$ 10] // Eisenspat (0001) [11 $\bar{2}$ 0] 269
- Flußspat — Scheelit**
 Achsenparallel für Scheelit $c : a = 2,208$ 232
 Flußspat: $a = 5,45 = \frac{1}{2} \cdot 10,9$
 Scheelit: $a = 5,24; c = 11,38$
- Pachnolith — Thomsenolith**
 Pachnolith: $a : b : c = 1,1626 : 1 : 1,5320$
 Thomsenolith: $a : b : c = 0,9973 : 1 : 1,0333$
 1. Pachnolith (110) [001] // Thomsenolith (001) [110] 32
 2. Pachnolith (110) [001] // Thomsenolith (110) [$\bar{1}$ 10]
- Carnallit — Hämatit**
 1. Carnallit (001) [100] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0] und wohl auch 168
 Carnallit (001) [110] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0] 400
 2. Carnallit (130) [001] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0] 379c
 3. Vielleicht auch Carnallit (110) oder (100) // Hämatit (0001)
 Carnallit pseudohexagonal nach [001] mit $a = 9,53$
 Hämatit: $2a = 10,06$
- Pseudoboleit — Cumengeit**
 Achsenparallel 93
 Pseudoboleit: $a = 15,4; c = 4 \cdot 7,80$
 Cumengeit: $a = 15,17; c = 3 \cdot 8,05$
 Boleit: $a = 15,4; c = 8 \cdot 7,75$
- Boleit — Cumengeit**
 Boleit (001) [100] // Cumengeit (001) [100] und 232, 93
 Boleit (100) [001] // Cumengeit (001) [100] 400, 125
- Boleit — Pseudoboleit**
 Achsenparallel 93
- Paralaurionit — Laurionit** 192
 Nach bisher unveröffentlichten Arbeiten von SEELIGER sind die beiden Minerale identisch!

IV. Oxyde und Hydroxyde

Cuprit—Covellin

Cuprit (111)//Covellin (0001)

437a

Cuprit — CuJ (Marshit)

Anomale Mischkristalle. Vermutete Verwachsung:

Cuprit: (001) [100] // CuJ (001) [110]

378

Cuprit: In (001) quadratisches Cu-Netz mit $a = 4,26$ Marshit: In (001) quadratisches Cu-Netz mit $a/2 \cdot \sqrt{2} = 4,28$

Zinkit — Hausmannit

Leisten von Hausmannit // Zinkit (0001). Die c-Achsen des Hausmannit liegen sehr schräg, aber gesetzmäßig zu c des Zinkit. Wahrscheinlich fallen die dreizähligen Achsen des regulär gedachten Hausmannit mit Zinkit [0001] zusammen.

301

318

Hausmannit: $\frac{1}{3} \cdot \sqrt{4a^2 + c^2} = 4,95$

V

Zinkit: $c = 5,18$

Periklas — Manganosit

Achsenparallel

Periklas: $a = 4,20$

106

Manganosit: $a = 4,43$

? Periklas — Antigorit

Pseudomorphosen. Antigoritblättchen durchkreuzen sich unter den Winkeln der Würfel- und Oktaederflächen.

232

Manganosit — Zinkit

Manganosit (111) [$\bar{1}\bar{1}0$] // Zinkit (0001) [$10\bar{1}0$]

Manganosit: In Richtung [111] alternieren Mn- und O-Lagen in kubisch dichtester Packung: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 3,13$

Zinkit: In Richtung [0001] alternieren Zn- und O-Lagen in hex. dichtester Packung (Wurtzittyp)

106

 $a = 3,24$

Manganosit — ? Hämatit

Manganosit (111) // ? Hämatit (0001)

106

Spinellgruppe

Die Glieder dieser Mineralgruppe werden nachstehend als Einheit behandelt.

Magnetit — Bornit (?)

Achsenparallel

250

Glieder der Spinellgruppe miteinander

Achsenparallel

Beschrieben sind folgende Paare:

446, 133, 353

Spinell — Titanomagnetit

211, 367, 138

Magnetit — Spinell

400, 371, 272

Magnetit — Herzynit

80, 310, 318

Chromit — Magnetit

Gahnit — Franklinit u. a.

Jakobsit — Hausmannit (β — Vredenburgit)	216, 217, 80
Lamellen von Hausmannit // Jakobsit (111)	318
Jakobsit: $a \cdot \sqrt{3} = 14,57$	V
Hausmannit: $\sqrt{4a^2 + c^2} = 14,85$	
Franklinit — Hetärolith (Zinkvredenburgit)	
Lamellen von Hetärolith // Franklinit (111)	318
Franklinit: $a \cdot \sqrt{3} = 14,60$	V
Hetärolith: $\sqrt{4a^2 + c^2} = 14,66$	

Spinellgruppe — Korund-Geikielithgruppe

Beobachtet sind folgende Verwachsungspaare:

Spinell — Hämatit	Chromit — Hämatit	284, 232, 164, 233, 201, 133
Pleonast — Hämatit	Magnetit — Geikielith	353, 297, 211, 298, 368, 333
Herzynit — ? Taosit	Magnetit — Pyrophanit	138, 400, 369, 371, 375, 301
Magnoferrit — Hämatit	Magnetit — Ilmenit	203, 379b, 379c, 357, 309
Magnetit — Hämatit	Chromit — Ilmenit u. a.	310, 358, 68, 80, 81, 318

Die Verwachsung erfolgt analog dem folgenden Beispiel:

Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$

Magnetit: In (111) 0-Ebene mit trigonaler Anordnung. 0-Abstände

2,973

Hämatit: In (0001) 0-Ebene aus 2 Arten gleichseitiger und einer Art gleichschenkliger Dreiecke aufgebaut.

400

(0-Abstände 2,545 bzw. 3,096.) Bei Annahme einer Deformation wird Mittelwert wirksam:

2,912

Selten wird auch berichtet von:

Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Ilmenit (0001) $[11\bar{2}0]$

68, 80

Magnetit — Rutil

232, 24, 201

Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Rutil (100) $[001]$

80, 333

Magnetit: In (111) hexagonale 0-Ebene mit 0-Abständen 2,973

Rutil: In (100) Ebenenfolge eine reine Ti-, zwei 0-Ebenen mit rechteckigem Netz von $a = 4,58$ und $c = 2,95$ im Abstand 0,55, die sich gegenseitig zentrieren. Bei Projektion auf eine mittlere 0-Ebene entsteht pseudohexagonales Netz mit Basis 2,95 und Schenkeln 2,72. Mittelwert ist ca.

2,8

Chromit — ? Rutil

Nadlige Einschlüsse in Chromit

1. Nadelachse // Chromit $[110]$

319

2. Zwei Scharen von Nadeln schneiden sich unter 90° .

Die Verwachsung 1. dürfte wie Magnetit — Rutil zu deuten sein.

Für 2. ist vielleicht folgende Beziehung von Bedeutung:

V

Chromit: $a = 8,36$ Rutil: $a = \frac{1}{2} \cdot 9,16$ $c = \frac{1}{3} \cdot 8,85$ **Magnetit — Pseudobrookit**Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Pseudobrookit (100) $[010]$

295

Magnetit — Hornblende

Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Hornblende (001) $[010]$ 232

Magnetit — Chloritgruppe

Magnetit (111) $[1\bar{1}0]$ // Chlorit (0001) $[10\bar{1}0]$ (für hexagonal aufgefaßten Chlorit) 232, 468, 333

Quasiidente hexagonale bzw. pseudohexagonale Ebenen. 400, 236, 68

Vgl. Glimmer — Magnetit

Magnetit — ?

Feinste orientierte Einlagerungen eines schwach lichtbrechenden, durchsichtigen Minerals 298

Bixbyit — α -Vredenburgit

217

Sitaparit — Diaspor

Sitaparit mit kubisch hexaedrischem Habitus. Lamellare Einschlüsse von Diaspor sind den (Pseudo-)Würfel-
flächen parallelorientiert 442Sitaparit: pseudokubisch mit $a = 9,38$ Diaspor: $b = 9,38$ V

$$a = \frac{1}{2} \cdot 8,8$$

Sitaparit — Braunit

1. Braunit bildet äußere Schalen gleicher optischer Orientierung um Sitaparit.

2. Parallele oder sich unter 90° durchkreuzende Lamellensysteme von Sitaparit sind in Braunit orientiert eingelagert. 356Sitaparit: pseudokubisch mit $a = 9,38$ Braunit: tetragonal mit $a = 9,50$

$$c/2 = 9,46$$

Korund — Hämatit

Wohlachsenparallel 43, 80

Korund — Rutil

Nach $[001]$ nadliger Rutil liegt mit der Nadelachse // 232, 38, 230
Korund $[10\bar{1}0]$ oder ($?$ und) $[11\bar{2}0]$ 333, 379b—c

Korund: In (0001) 0-Abstände (2,495 und 2,913) im Mittel 2,774

Rutil: In (100) 0-Abstände bei Projektion auf eine gemeinsame Ebene (2,95 und 2,72) im Mittel 2,80 400

Die Abweichungen der Nadelachsen von der genau definierten kristallographischen Richtung, wie sie beim Verwachsungspaar Hämatit — Rutil zu beobachten sind, scheinen im vorliegenden Fall nicht aufzutreten. Dies ist auch aus der besseren Übereinstimmung der Gitterkonstanten gut zu verstehen: V

Korund: $a_{\text{hex}} = 4,76$ Hämatit: $a_{\text{hex}} = 5,03$ Rutil: $c = 4,58$

Korund — Diaspor

184

Diaspor (prismatisch bis strahligblättrig) entsprechend der trigonalen Streifung auf Korund (0001) 232

Hämatit — Quarz

1. Hämatit (0001) $[11\bar{2}0]$ // Quarz (10 $\bar{1}0$) [0001]

$$\text{Hämatit: } a = 5,03; \quad a \cdot \sqrt{3} = \frac{1}{5} \cdot 43,56$$

$$\text{Quarz: } a = 4,90; \quad c = \frac{1}{8} \cdot 43,14$$

$$\text{Hochquarz: } a = 4,99; \quad c = \frac{1}{8} \cdot 43,57$$

2. Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$ // Quarz (11 $\bar{2}0$) [0001]

$$\text{Hämatit: } a = 5,03; \quad a \cdot \sqrt{3} = 8,71$$

$$\text{Quarz: } c = 5,39; \quad a \cdot \sqrt{3} = 8,49$$

114

$$\text{Hochquarz: } c = 5,45; \quad a \cdot \sqrt{3} = 8,64$$

3. Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$ // Quarz (10 $\bar{1}0$) $[10\bar{1}0^{\wedge}11\bar{2}1]$

$$\text{Analoge Gitterabstände: Hämatit } 15,09$$

$$\text{Quarz } 14,54$$

$$\text{Hochquarz } 14,84$$

4. Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$ // Quarz (10 $\bar{1}1$) $[10\bar{1}1^{\wedge}11\bar{2}0]$

$$\text{Analoge Gitterabstände: Hämatit } 10,06$$

$$\text{Quarz } 10,04$$

$$\text{Hochquarz } 10,26$$

Hämatit — Rutil

Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$ // Rutil (100) [001]

Diese Orientierung entspricht nur sehr angenähert der zu beobachtenden Erscheinung. Tatsächlich weichen die c-Achsen der Rutil um wechselnde Beträge, bis etwa 2° 45', nach beiden Seiten ab. Die Abweichungen dürften als „Kompromiß-Stellungen“ zu deuten sein, deren Ursache noch nicht befriedigend geklärt ist.

Hämatit: In (0001) 0-Ebenen mit Abständen von 2,545 und 3,096, d. h. im Mittel 2,912

Rutil: In (100) bei Projektion auf gemeinsame 0-Ebene pseudohexagonales Netz mit 0-Abständen 2,95 und 2,72, d. h. im Mittel 2,80

Bei Einlagerungen von Hämatittafeln in Rutil sind die Tafeln nach 3 Richtungen orientiert beobachtet worden. Wahrscheinlich handelt es sich um Hämatitlamellen // Rutil (110) und (100), wobei durch Zufall die vierte Richtung nicht beobachtet wurde.

Hämatit — ? Zinnstein

Hämatit enthält ? Zinnstein genau wie sonst Rutil 318

Hämatit — Pseudobrookit

Hämatit (0001) $[10\bar{1}0]$ // Pseudobrookit (121) $[2\bar{1}0]$ 280, 68

Ilmenit — Korund

Entmischung von Korund // Ilmenit (0001) 309, 318

Ilmenit — Hämatit

201, 353, 367

Achsenparallel 297, 138, 400

Ilmenit: $a_{\text{hex}} = 5,08; \quad c = 14,04$ 375, 371, 43

Hämatit: $a_{\text{hex}} = 5,03; \quad c = 13,74$ 310, 350, 80

318

Ilmenit — Perowskit

Ilmenit (0001) // Perowskit „Pseudowürfelfläche“

232

Ilmenit — Rutil

Die Verwachsung scheint nach mehreren Gesetzen zu erfolgen, die noch nicht alle befriedigend geklärt sind.

PELIKAN (284) beschreibt:

1. Ilmenit (0001) [10 $\bar{1}$ 0] // Rutil ? (100) [001]

und vermutet gleichzeitig, daß die von G. v. RATH als Pseudomorphosen von Rutil nach Eisenglanz beschriebenen Stücke von Lercheltiny (vgl. MÜGGE S. 377) in Wirklichkeit solche nach Ilmenit seien.

297

400

213

379 c

80

RAMDOHR (309) und (318) beobachtete in entmischten Ilmeniten Rutilnadeln (räumlich wohl Tafeln) in mehr als drei Scharen schräg gegen die Basis des Ilmenits, also vermutlich nach einem (h.h.2 $\bar{1}$.1) eingelagert. Außerdem konstatierte RAMDOHR Verwachsung mit parallelen c-Achsen und vermutete in (309):

2. Ilmenit (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Rutil (100) [001]

weil: Ilmenit $a/2 \sqrt{3} = 4,40$

Rutil $a = 4,58$

Betafit — Magnetit

68

Quarz — Zinkblende (?)

Zinkblendekörner // Quarz (0001) orientiert

190

Quarz — Rutil

Die Einlagerung von Rutilnadeln in Quarz findet mindestens ebenso häufig orientiert wie unorientiert statt. RAMDOHR (318) stellte fest, daß die Rutilnadeln auch nachträglich in den Quarz einwandern können.

Beschrieben sind bisher folgende Anordnungen:

215, 137, 159

Rutil	Quarz	Anzahl gleichwert. Richtungen
[001] //	[11 $\bar{2}$ 0]	3
//	[10 $\bar{1}$ 0]	3
//	[0001]	1
//	[10 $\bar{1}$ 2 \wedge 1102]	6
//	[10 $\bar{1}$ 1 \wedge 1101]	6

120, 178, 26

62, 290

Verfasser stellte an Material von Nelson County, Virg., Broken Hill, N.S.W. und Vissestad b. Bamle, Norw., fest, daß daneben offenbar auch noch andere Einlagerungsgesetze gelten. Genauere Angaben über die Orientierung können jedoch bis jetzt noch nicht gemacht werden.

Quarz — Cordierit

c-Achsen des Quarz bilden mit c-Achsen des Cordierit 58° 44' bzw. 55° 45' (nach Vorkommen und damit Chemismus des Cordierits verschieden).

388

Quarz — Tridymit

Quarz [0001] 61° geneigt gegen Tridymit [001] 320

Hochtridymit — Hoheristobalit

Hochtridymit (0001) // Hoheristobalit (111)

Hochtridymit: 0-Abstände in (0001) $a/2 = 2,52$ 232, 389

Hoheristobalit: 0-Abstände in (111) $\frac{a}{2 \cdot \sqrt{2}} = 2,52$ 258, 379 c

Hoheristobalit — Quarz (Melanophlogit)

Orientierung nicht gesichert! 438

Nach Feststellung von Häufungspunkten der Quarzachsenlagen gegenüber den kristallographischen Richtungen der paramorphisierten Würfel wird vermutet:

1. Hoheristobalit (100) [011] // Quarz (0001) [11 $\bar{2}$ 0]

Hoheristobalit: $a/2 \cdot \sqrt{2} = 5,03$

Quarz: $a = 4,90$

2. Hoheristobalit (hk0) \sim (100) // Quarz (10 $\bar{1}$ 0)

Gleichzeitig ist [001] von Hoheristobalit um etwa 45° gegen die c-Achse des Quarzes geneigt. 113

Analoge Gittergrößen (irrational!):

Hoheristobalit: 5,06 bzw. 5,15

Quarz: $a = 4,90$; $c = 5,39$

3. Hoheristobalit (hk0) \sim (100) // Quarz (11 $\bar{2}$ 0)

gleichzeitig c-Achse Quarz etwa 13° gegen Hoheristobalit [001] geneigt.

Analoge Gittergrößen (irrational!):

Hoheristobalit: 10,13 bzw. 10,30

Quarz: 10,05

Pyrolusit — Braunit

Beide Minerale haben gleiche optische Orientierung 356

Zinnstein — Quarz

Zinnstein (111) [11 $\bar{2}$] // Quarz (10 $\bar{1}$ 0) [0001] 293

Zinnstein: $a/2 \cdot \sqrt{2} = \frac{1}{3} \cdot 10,02$; $\sqrt{a^2/2 + c^2} = 4,60$

Quarz: $a = \frac{1}{2} \cdot 9,81$; $c = 5,39$

Zinnstein — Tapiolit (Mossit, Strüverit, Ilmenorutil) 256, 260, 318

Zinnstein — Tantalit 80

Zinnstein — ?

Dünnadelige Entmischungskörper sind beträchtlich weicher, aber stärker reflektierend als der Zinnstein. Sie verlaufen in Zinnstein (902) der Projektion der c-Achse parallel 304
318

Mossit — Ilmenit

Ilmenit // Mossit (111) 79

Anatas — Rutil

Bei der Paramorphosierung ist eine gegenseitige Orientierung wahrscheinlich vorhanden, aber bisher nicht eindeutig geklärt. Berichtet wird von Rutilnadeln // Anatas (112) und (335), jeweils liegen die Nadelachsen senkrecht zu den Pyramidenkanten. SPANGENBERG und NEUHAUS (400) wollen die Parallelstellung der Rutilnadeln auf Keimauslese nach günstigster Stoffzufuhr zurückgeführt wissen. In jedem Falle ist bei der Deutung der Verwachsungen die Annahme erheblicher Gitterdeformationen notwendig.

232
400
389

Pseudobrookit — Rutil

Vgl. Pseudobrookit — Anatas

Pseudobrookit — Anatas

Anatas: $c/a = 1,7771$

Anatas [110] // Pseudobrookit [001]

Anatas ($1\bar{1}0$) etwa // Pseudobrookit (570) oder

Anatas (001) etwa // Pseudobrookit (950)

Die Anordnung ist bestimmt durch die koordinative Lage der 0-Atome in beiden Gittern und:

Pseudobrookit:

$$c = 3,725$$

115

Anatas: $a_{\text{morphol.}}/2 \cdot \sqrt{2} = a_{\text{strukt.}} = 3,73$

Unter dem Zwang der Gastkomponente Anatas werden im Pseudobrookit „Trugzwillinge“ nach (570) und (950) erzeugt

Der Anatas ist nachträglich z. T. orientiert in Rutil verwandelt

282, 115

Brookit — Rutil

1. Brookit (100) [001] // Rutil (100) [001]

232

Brookit: 0-Abstände in (100) etwa $b/2 = 2,72$ und $c/2 = 2,57$

Rutil: 0-Abstände in (100) etwa $a/2 = 2,29$ und $c = 2,95$

400

Parallelorientierung wird im wesentlichen den besonderen Umständen der Stoffzufuhr bei der Paramorphosierung zugeschrieben.

2. Brookit $[0\bar{1}1]$ // Rutil [001]

154

Die gleichen Verwachsungen werden im neuen DANA (68) wahrscheinlich auf Grund der Originalzeichnungen v. RATH's folgendermaßen formuliert:

1. a) Brookit (210) [001] // Rutil (110) [001]

2. a) Brookit (111) $[0\bar{1}1]$ // Rutil (110) [001]

3. Die c-Achsen der Rutil liegen in Brookit (001) und bilden beiderseits der a-Achse des Brookits Winkel von $32,5^\circ$.

278

Tantalit — Ilmenit

Ilmenit // Tantalit (111)

80, 318

Tantalit — ?

Zerfall des Tantalit unter Neubildung von zwei ? Mineralien. — Auslöschung der Komponente b) meist genau mit der des Tantalit übereinstimmend, obwohl Komponente a) stets einen durchlaufenden Bereich zwischen Tantalit und b) bildet.

318

Columbit — Euxenit	
Parallelverwachsung	68
Columbit — Ampangabeit	198, 200
Parallelverwachsung	77, 435
Blomstrandin — Euxenit	
Achsenparallele Verwachsung bei folgender Neuaufstellung für Blomstrandin:	
$a' = \frac{1}{4} b$; $b' = c$; $c' = \frac{1}{2} a$	47
Blomstrandin: $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$	
$a' : b' : c' = 0,3746 : 1 : 0,3556$	
Euxenit: $a : b : c = 0,3789 : 1 : 0,3527$	
Samarskit — Columbit	
Achsenparallel	47
Samarskit — Hatchettolith	
Hatchettolith parallel auf Samarskit	68
Bäckströmit — Pyrochroit	
Bäckströmit (010) [100] // Pyrochroit (0001) [10 $\bar{1}$ 0]	7, 68
Manganit — Pyrolusit	331
Manganit (100) [001] // Pyrolusit (100) [001]	
Manganit: $a = 8,86$; $b = 5,25$; $c = 5,70$; $\beta = 90^\circ$	
Pyrolusit: $a = \frac{1}{2} \cdot 8,76 = 4,38$; $2c = 5,72$	419, 318
Bei der Umwandlung erfolgt also i. w. nur Kontraktion in Richtung [010] des Manganits.	
Ianthinit — Epiianthinit	359

V. Nitrate, Carbonate, Borate

Die Glieder der Kalkspatreihe werden nachfolgend als Einheit behandelt.

Eisenspat — Hämatit	
Hämatittäfelchen regelmäßig parallel den Rhomboederflächen des Eisenspates eingelagert (vgl. Kalkspat — Hämatit).	358
? Kalkspat — Hämatit	
Kalkspat (11 $\bar{2}$ 0) // Hämatit (11 $\bar{2}$ 0)	
Wrsl. achsenparallel	232
Kalkspat: In (0001) Ca-Ebenen mit Abstand 4,983	400
Hämatit: In (0001) Fe-Ebenen mit Abstand 5,027	
Kalkspat — Quarz	400, 118, 119
Kalkspat (01 $\bar{1}$ 2) [$\bar{2}$ 110] // Quarz (10 $\bar{1}$ 1) [$\bar{1}$ 210]	433, 224
Identitätsperioden:	
Kalkspat: In (01 $\bar{1}$ 2) 8,56	129
Quarz: In (10 $\bar{1}$ 1) 8,84	

ROYER beschreibt in (333) die Gitteranalogien für ein Verwachsungsgesetz: Kalkspat (0001) // Quarz (0001). Obgleich er wörtlich schreibt: „... ont été décrits par plusieurs auteurs“, konnte vom Verfasser keine derartige Originalbeschreibung aufgefunden werden.

Glieder der Kalkspatreihe untereinander

Achsenparallel

Beobachtet sind die Verwachsungspaare:

Zinkspat — Cadmiumspat

312, 319

Kalkspat — Bitterspat

205, 89, 304

Kalkspat — Eisenspat u. a.

Kalkspat — Dolomit

281, 232, 66

Achsenparallel

400, 210, 318

RAMDOHR (304) beobachtete myrmekitische Verwachsungen, in denen Kalkspat und Dolomit kristallographisch zueinander orientiert waren, aber nicht mit gemeinsamer c-Achse!

Kalkspat — Cerussit (Plumbocalcit)

Anomaler Mischkristall mit eindimensionaler Struktur-analogie:

392

Kalkspat $[1\bar{2}10]//$ Cerussit $[100]$

383

gleichzeitig ist

382

Kalkspat $(10\bar{1}1)$ etwa $//$ Cerussit (032)

Analoge Gitterabstände:

Kalkspat: 4,98 bzw. 4,02

Cerussit: 5,17 bzw. 4,17

Kalkspat — Nordenskiöldin

Achsenparallel

303

Kalkspat: $a'_{rh} = 6,36$; $a' = 46^{\circ} 07'$ Nordenskiöldin: $a'_{rh} = 6,00$; $a' = 47^{\circ} 42'$

Kalkspat — Bityt

„3- und 2zählige Achsen sind in Koinzidenz“

199

Dolomit — Hornblende

1. Dolomit $(1\bar{1}02)//$ Hornblende $[010]$

45

2. Dolomit $[101\bar{1}^{\wedge}\bar{1}101]//$ Hornblende $[001]$

Dolomit — Chlorit

1. Dolomit $(0001)//$ Chlorit (001)

Faßt man den Chlorit hexagonal auf, so stehen die „Hauptachsen und Querachsen vollkommen parallel“.

232, 400

Dolomit: $a_{hex} = 4,81$

333

Pennin: $a = 5,2$

2. Nemaphyllit verwächst nach FOCKE mit Dolomit so, daß

a) seine Spaltfläche $//$ Dolomit $(10\bar{1}1)$ und seine Faser-
richtung $//$ Dolomit $[10\bar{1}1^{\wedge}\bar{1}101]$ verläuft;

90, 232

b) seine Spaltfläche $//$ Dolomit $(11\bar{2}0)$ und seine Faser-
richtung $//$ Dolomit $[02\bar{2}1^{\wedge}\bar{2}021]$.

Aragonit — Kalkspat

1. Aragonit (001) [100] // Kalkspat (5052) [$\bar{1}\bar{2}10$] 205, 232, 391
 Aragonit: In (001) Ca-Ebenen mit rhombisch-pseudohexagonalem Netz der Seitenlänge 4,68; kurzer Diagonale 4,94 und Winkel $63^{\circ} 46'$ 400
 Kalkspat: In (5052) Ca-Ebenen mit rhombischem Netz der Seitenlänge 4,04, kurzer Diagonale 4,98 und Winkel $76^{\circ} 08'$
2. Aragonit (001) // Kalkspat (0001) 232, 389, 390
 Aragonit: In (001) pseudohexagonales Netz mit Ca-Abständen 4,94
 bzw. 4,66 98
 Kalkspat: In (0001) hexagonales Netz mit Ca-Abständen 4,96
 Vgl. Tarnowitzit — Plumbocalcit!

Aragonit — Cerussit („Tarnowitzit“)

- Achsenparallel 270, 271, 153
 Aragonit: $a = 4,94$; $b = 7,94$; $c = 5,72$ 392, 382
 Cerussit: $a = 5,14$; $b = 8,45$; $c = 6,10$

Tarnowitzit — Plumbocalcit

- Tarnowitzit [$\bar{1}\bar{1}0$] // Plumbocalcit [$\bar{1}\bar{2}10$]
 Tarnowitzit (110) ist um ca. 10° gegen Plumbocalcit ($10\bar{1}1$) geneigt 392
 Eine befriedigende Erklärung dieser Orientierung aus der Struktur fehlt
 Beachtenswert ist die Abweichung gegenüber den unter Aragonit — Kalkspat beschriebenen Verwachsungsgesetzen!

Witherit — Schwerspat

- Schwerspat $a : b : c = 0,815 : 1 : 1,314$
 Witherit (011) [100] // Baryt (102) [010] 232

Barytocalcit — Kalkspat

- Barytocalcit (100) [001] // Kalkspat ($01\bar{1}2$) [$10\bar{1}1^{\wedge}\bar{1}101$] 232, 188
 Analoge Gitterabstände nur in gewissen Richtungen. Es entsprechen einander folgende Werte:
 Barytocalcit: $a = 8,15$; $b = 5,22$; $c = 6,58$ 127
 Kalkspat: $a = 8,08$; $b = 4,98$; $\frac{1}{2} \cdot 6,42$ u. a.

Barytocalcit — Schwerspat

- Barytocalcit (001) [010] // Schwerspat (001) [010] 232
 Die Netzebenen (001) können nur in der Besetzung der Ecken mit Ba-Atomen verglichen werden:
 Barytocalcit: $a = 8,15$; $b = 5,22$ 127
 Schwerspat: $a = 8,85$; $b = 5,44$

? Tychit — Vanthoffit

- In unbekanntem Mineral (Eigenschaften decken sich recht gut mit Tychit) befinden sich untereinander gleichorientierte Vanthoffitkriställchen von rhombenförmigen Umrißformen. 117

Bastnäsit — Tysonit

- Achsenparallel 274
 Bastnäsit: $a = 7,094$; $c = \frac{1}{3} \cdot 29,15$ 273
 Tysonit: $a = 7,124$; $c = \frac{1}{4} \cdot 29,12$ 377

Synchisit — Bastnäsit	274
Parisit — Synchisit	
Achsenparallele Verwachsungen werden vermutet	274
Phosgenit — Cerussit	
Phosgenit (001) $[\bar{1}\bar{2}0]$ // Cerussit (100) [010]	425
Pyroaurit — Brucit	
Achsenparallel	
Die (OH)-Ionenanordnung in den (0001) Lagen beider Mineralien dürfte nahezu identisch sein.	225
Pyroaurit: $a = 6,19$; $c = 46,54$	107
Brucit: $a = \frac{1}{2} \cdot 6,24$; $c = \frac{1}{10} \cdot 47,3$	
Pyroaurit — Sjögrenit	
Achsenparallel	
Die (OH)-Ionenanordnung in den (0001)-Lagen beider Mineralien dürfte nahezu identisch sein.	107
Pyroaurit: $a = 6,19$; $c = 46,54$	
Sjögrenit: $a = 6,20$; $c = \frac{1}{3} \cdot 46,71$	
Nordenskiöldin — Zinnstein	
Nadelachsen des Zinnstein // Nordenskiöldin $[11\bar{2}0]$ oder $[10\bar{1}0]$	303
Nordenskiöldin — Eisenspat	
Achsenparallel	
Nordenskiöldin: $a'_{rh} = 6,00$; $\alpha' = 47^\circ 42'$	303
Eisenspat: $a'_{rh} = 5,82$; $\alpha' = 47^\circ 45'$	304
Hilgardit — Parahilgardit	
Hilgardit $[\bar{1}00]$ // Parahilgardit [100] „Parallelverwachsung“	162

VI. Sulfate

(Tellurate, Chromate, Molybdate, Wolframate)

Schwerspat — Cölestin (?)	
Vermutet wird eine Pseudomorphosierung von Cölestin nach Schwerspat mit	344
Schwerspat (001) [010] // Cölestin (010) [001]	
Schwerspat — Anglesit	
Achsenparallel	214
Coquimbit — Paracoquimbit	
Achsenparallel	437, 436
Coquimbit: $a = 10,8$; $c = \frac{1}{3} \cdot 51,0$	379b
Paracoquimbit: $a = 10,9$; $c = 51,1$	
Gips — Aragonit	232, 400
Gips (010) [001] // Aragonit (010) [001]	378, 379c
WETZEL stellte demgegenüber folgende Orientierung fest (die jedoch später von SEIFERT zugunsten der älteren Ansicht bezweifelt wurde):	453
Gips (010) [001] // Aragonit (100) [001]	

Gips — Cölestin	
Orientierte Pseudomorphosierung. Wahrscheinlich gilt folgendes Gesetz:	
Gips (101) [010] // Cölestin (001) [100]	209
Wolframit — Hämatit	
Wolframit (100) [001] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0]	
Wolframit: $c = 4,98$; $b = 5,73$; $a = 4,78$	316
Hämatit: $a = 5,03$; $\frac{2}{3} \cdot a \cdot \sqrt{3} = 5,90$; $c/3 = 4,58$	
Wolframit — Scheelit	
Wolframit (010) [001] // Scheelit (001) [110]	
Wolframit: $a = 4,78$; $c = 4,98$; $b = 5,73$	
Scheelit: $a_{\text{krist}}/2 \cdot \sqrt{2} = a_{\text{strukt}} = 5,24$; $c = 2 \cdot 5,69$	316
Der Winkel β geht zwischen FeWO_4 und MnWO_4 gerade durch 90°	318
Bei der guten Übereinstimmung der Gittergrößen und der Gitteranordnung ist die Seltenheit orientierter Verwachsungen erstaunlich. Vermutlich ist der Grund dafür in der (geringen) Verschiedenheit des Bindungstyps zu suchen.	
Wulfenit — KJ_4	
Als anomaler Mischkristall vermutet:	
Wulfenit: $a = 5,41$; $c = 12,08$	378
KJ_4 : $a = 5,75$; $c = 12,63$	

VII. Phosphate (Arsenate, Vanadate)

Graftonit — Triphylin	
Triphylin: $a : b : c = 1,285 : 1 : 2,214$	
Graftonit (010) [100] // Triphylin (210) [001]	232, 400
Graftonit — Biotit	
Graftonit ($10\bar{2}$) [010] // Biotit (001) [010]	
Graftonit: $b = 9,26$	418
Biotit: $b = 9,21$	
Monazit — Xenotim	
Monazit (100) // Xenotim (001)	232
Monazit: $a \cdot \cos \beta = 6,57$; $b = 6,97$; $c = 6,46$	
Xenotim: $c = 6,03$; $a = 6,88$ $= 6,88$	V
? Phosphat — Triplit	
Perthitartige Verwachsung	204
Apatit — ?	
Zahlreiche Interpositionen in Apatit, deren Längserstreckung meist streng parallel der c-Achse des Apatits verläuft. Vermutet werden vor allem opake Erze oder Monazit.	465, 462 294, 473
ANGEL berichtet von Stäbchen, deren Längsachsen zur Apatit-hauptachse parallel und senkrecht angeordnet sind und vermutet Ilmenit.	11
ZIMANY berichtet von Hämatitschüppchen // Apatit ($10\bar{1}0$).	471

Pyromorphit — Bleiglanz

Pyromorphit (0001) [10 $\bar{1}$ 0] // Bleiglanz (001) [100] 232

Brushit — Carbonat-Hydroxylapatit (Ornithit)

Orientierte Pseudomorphose 108

Längsrichtung des Brushits // Apatit [0001]

Torbernit — Autunit

232

VIII. Silikate

Olivin — Magnetit

232, 400, 407

1. Olivin (010) [100] // Magnetit (111) [1 $\bar{1}$ 0]Olivin: $b = 4,77$; $a = 6,00$ 310, 318Magnetit: $a/3 \cdot \sqrt{3} = 4,85$; $a/2 \cdot \sqrt{2} = 5,94$

2. Olivin (011) [100] // Magnetit (111) [110] (?) 407

Olivin — Ilmenit

232, 362, 404

Olivin (010) [001] // Ilmenit (0001) [11 $\bar{2}$ 0]

324, 366, 211

400

Olivin: $b = \frac{1}{6} \cdot 28,62$; $a/2 \cdot \sqrt{3} = 5,20$ $c/2 = 5,14$ 318Ilmenit: $c = \frac{1}{2} \cdot 28,08$; $a = 5,08$

Die Angabe von MÜGGE (250) S. 384: Ilmenitbasis // Olivin (010) (alter Aufstellung!) ist ein Druckfehler! SPANGENBERG und NEUHAUS (400) haben, offenbar ohne die Originalarbeit von STRENG nachzuschlagen, bereits aus der Struktur geschlossen, daß die Verwachsungsebene des Olivin nur (100)_{alt} = (010)_{neu} sein kann.

Olivin — Klinohumit

232, 48

Olivin (010) [001] // Klinohumit (010) [001]

400, 377

Olivin — Augit (?)

364

Olivin — Antigorit

232, 324

Antigoritblättchen // Olivin (010), (100), (102) u. a.

434, 400

Olivin — Nephelin

Olivin (010) [001] // Nephelin (0001) [11 $\bar{2}$ 0]

150

Olivin: $b = \frac{1}{2} \cdot 9,54$; $c = 10,26$ VNephelin: $c = 8,49$; $a = 10,09$

Olivin — ?

„Pflöcke“ eines roten Minerals // Olivin [001]

404, 456

Fayalit — Biotit

Fayalit (100) // Biotit (001)

298

Humit — Klinohumit

Humit (010) [001] // Klinohumit (010) [001]

232

Andalusit — Disthen

129

Offenbar sind mehrere gegenseitige Orientierungen möglich, die jedoch durchweg noch nicht eindeutig bestimmt zu sein scheinen. Beschrieben werden:

1. Andalusit (110) // Disthen (100)

2. Andalusit [001] // Disthen [001] 232

3. Disthensäulchen // Andalusit [100]

4. Beide haben „eine Fläche des Prismas gemeinsam, wo- gegen die anderen einen Winkel von $52^{\circ} 30'$ bilden“.	
5. Verwachsungsfläche beim Disthen immer (100), beim Andalusit eine Fläche aus der aufrechten Zone, die aber irrational sein kann. c-Achsen oft annähernd parallel (maximale Abweichung 30° !).	399
Andalusit — Sillimanit	323
1. Gleichnamige Achsen parallel	232
In beiden Strukturen finden sich analoge 0-Anordnungen in Oktaedern längs [001]	129
Andalusit: $a = 7,76$; $b = 7,90$; $c = 5,56$	400
Sillimanit: $a = 7,43$; $b = 7,58$; $c = 5,74$	
2. Andalusit (100) [001] // Sillimanit (100) [010]	232
Andalusit: $c = \frac{1}{3} \cdot 16,68$; $b = \frac{1}{3} \cdot 15,80$	400
Sillimanit: $b = \frac{1}{3} \cdot 15,16$; $c = \frac{1}{3} \cdot 17,22$	
3. Auch Verwachsungen Andalusit (100) // Sillimanit (100), bei denen die c-Achsen unter 45° geneigt sind, wurden beschrieben.	232
4. Durchkreuzungen der c-Achsen beider unter 60°	232
Disthen — Graphit	
Disthen (100) [001] // Graphit (0001) [$11\bar{2}0$]	455
Disthen — Staurolith	232, 184, 241
Disthen (100) [001] // Staurolith (010) [001]	171, 129 14, 379b
Disthen: $b = 7,72$; $c = 5,56$	
Staurolith: $a = 7,81$; $c = 5,64$	58, 59
Die Verwachsungsebene entspricht (110) einer kubisch dichte- sten Sauerstoffpackung.	238, 400
Disthen — Turmalin	
Disthen [001] // Turmalin [0001]	184
Topas — Bixbyit	
Topas [001] // Bixbyit [023]	
Gleichzeitig ist eine Würfelfläche des Bixbyit nahezu // Topas (100)	277
Topas: $c = \frac{1}{4} \cdot 33,51$; $b = \frac{1}{4} \cdot 35,13$	
Bixbyit: d_{023} bzw. $d_{0\bar{3}2} = 33,77$ $=$ $33,77$	
Staurolith — Ilmenit	
Ilmenit // Staurolith (100)	454
Granat — Rutil	
Rutilnadeln // Granat [110]	196
Granat — Kalkspat	321
Granat — Topas	
1. Granat (211) [$0\bar{1}1$] // Topas (010) [001]	
2. Zwei zur Stellung 1. symmetrische Lagen, in denen die c-Achsen des Topas innerhalb der Granatfläche (211) um $\pm 119^{\circ}$ abweichen. Die Topase stehen damit in Zwillingsstellung nach (101) zueinander (122°).	57 121

Granat — ?

379c

1. Monoklines, nadelförmiges, Ti-haltiges Mineral mit hoher Doppelbrechung, Auslöschungswinkel ca. 39°

Vertikalachse // Granat [110]

157

Orthopinakoid // Granat (110)

158

Klinopinakoid // Granat (100)

2. Auslöschungsschiefe 30 bis 35° Nadelachse // Granat [111]

Vielleicht asbestartiger Augit

38

Epidot (einschl. Klinozoisit) — Zoisit

Zoisit: $a : b : c = 2,879 : 1 : 1,790$

232, 275, 126

Epidot (100) [010] // Zoisit (100) [010]

128, 416

417, 165

Epidot: $b = 5,63$; $c = 10,20$ Zoisit: $b = 5,57$; $c = 10,08$

Epidot — Glaukophan

„Parallel angeordnet“

52

Orthit — Epidot

40

Orthit — Törnebohmit

111

Ilvait — Goethit

235

Zirkon — Pyrochlor

Zirkon (111) [$1\bar{1}0$] // Pyrochlor (111) [$11\bar{2}$]Zirkon: $a_{\text{krist}} \cdot \sqrt{2} = a_{\text{strukt}} = \frac{1}{2} \cdot 13,16$

387

Pyrochlor: $a/4 \cdot \sqrt{6} = 12,68$

Zirkon — Xenotim

1. Achsenparallel

Zirkon: $a = 6,58$; $c = 5,93$

163, 232, 94

Xenotim: $a = 6,88$; $c = 6,03$

333, 400

2. HUSSAK (163) fand außerdem Zirkonsäulchen // einer Polkante von (111) des Xenotims eingewachsen (d. h. // [111] der röntgenographischen Aufstellung).

Zirkon — ?

Dunkle Einschlüsse sind // der Hauptachse des Zirkons eingelagert. (Wenige auch senkrecht dazu.) Sie verursachen ein Katzenaugenphänomen.

38

Mosandrit — Lamprophyllit

Mosandrit (100) [001] // Lamprophyllit (100) [010]

86

Tscheffkinit — Cronstedtit (?)

179

Axinit — Skapolith

„Oft sind (im Axinit) streifige Einschlüsse erkennbar, anscheinend nach einer Fläche der Zone der b-Achse; gelegentlich ist der Axinit mit Skapolith so verwachsen, daß die Richtung dieser Einschlüsse mit der Zone [001] im Skapolith zusammenfällt.“

304

Grandidierit — ?

Regelmäßige Verwachsung mit ähnlichem Mineral, dessen Auslöschungsrichtung 11° zur geraden Grenzlinie beider geneigt ist.

197

Rhodonit — Pyroxmangit	
„Homoax verwachsen“	422
Rhodonit — Diopsid	
„Homoax verwachsen“; z. T. erscheint Diopsid perthitisch eingeschlossen // Rhodonit (001)	422
Wollastonit — Pektolith	
„Parallelverwachsung“	406
Wollastonit — Augit	
Wollastonit [010] (Faserachse) // Augit [001]	276
Katapleit — Zirkon	
Zirkon: $c : a = 0,6391$	
Katapleit (0001) [11 $\bar{2}$ 0] ungefähr // Zirkon (111) [1 $\bar{1}$ 0]	250
Cordierit — Glimmer (und Chlorit)	
Cordierit: $a : b : c = 0,587 : 1 : 0,558$	232, 292, 400
1. Cordierit (001) // Glimmer (001)	328
2. Cordierit (010) // Glimmer (001)	
Turmalin — Dumortierit	
Gemeinsame Vertikalachse	345
Augit — Ilmenit	
Augit (100) // Ilmenit (0001); gleichzeitig ist eine Kante des sechsseitigen Umrisses der Ilmenite // Augit [010]	232, 213, 220
Augit: In (100) pseudohexagonale 0-Ebenen mit Abständen von 2,48 bis 2,66. Mittel der 0-Abstände	2,60
Ilmenit: In (0001) 0-Ebenen mit Mittelwert der Abstände	2,91
Ägirin — Lorenzenit	
Lorenzenit: $a : b : c = 0,6042 : 1 : 0,3592$	232, 400
Ägirin (100) [001] // Lorenzenit (010) [001]	
Diopsid — Serendibit	66
Diopsid — Turmalin	
Diopsid [001] // Turmalin [0001]	304
Augit — Hornblende	72, 232, 424
1. Augit (100) [001] // Hornblende (100) [001]	142, 324, 76
	434, 218, 279
	150, 86, 304
Es sind ganze Strukturblocks identisch:	
z. B.	
Diopsid: $a = 9,71; b = \frac{1}{2} \cdot 17,78; c = 5,24$	400
Tremolit: $a = 9,78; b = 17,8; c = 5,26$	
Diopsid: $\beta = 105^{\circ} 50'$	
Tremolit: $\beta = 106^{\circ} 02'$	
2. HIBSCH (149) berichtet von großer Annäherung von Augit (100) an Hornblende (010) bei Parallelstellung der c-Achsen.	
Diopsid — Talk	
Spaltfläche des Talkes // Diopsid (100)	31

Augit — Biotit

1. Augit (100) [001] // Biotit (001) [100]

72, 232, 109
86, 379cAugit: In (100) pseudohexagonales Netz mit Mittelwert der
0-Abstände 2,60Biotit: In (001) pseudohexagonales Netz mit Mittelwert
der 0-Abstände 3,039Der recht hohe Betrag der Abweichung macht es nach 400
SPANGENBERG und NEUHAUS wahrscheinlich, daß ein Zusam-
menvorkommen der Verwachsung von Titaneisen mit Glimmer
wie mit Augit oft vermittelnd wirken wird, daß also hereditäre
Verwachsung vorliegt.

2. Augit (110) // Biotit (001) 232

Augit — Antigorit

Antigoritschuppen // Augit (100) 232, 400

Augit — Nephelin

Mikropegmatitische orientierte Verwachsungen 160

Ägirin — ? Sodalith

Reine Schriftstruktur 86

Hypersthen — Magnetit

Hypersthen (100) [001] // Magnetit (111) [1 $\bar{1}$ 0] 26

Hypersthen — Ilmenit

Hypersthen (100) // Ilmenit (0001); gleichzeitig eine 232, 400
Kante der sechsseitigen Ilmenitumrisse // Augit [010]

Bronzit — Olivin

363

Orthopyroxene — Klinopyroxene

465, 232, 363

Orthopyroxen (100) [001] // Klinopyroxen (100) [001] 365, 31, 456

448, 220, 400

440, 417, 193

148

Orthopyroxene — Hornblende

Orthopyroxen (100) [001] // Hornblende (100) [001] 232, 400

Bronzit — Serpentin (Bastit)

Blättriger Serpentin // Bronzit (100); Achsenebene des 232, 400
Serpentins // Bronzit [001]

379b

Hornblende — Prehnit

152

Hornblende — Rhönit

149

Hornblende — Biotit (und Phlogopit)

1. Hornblende (100) [001] // Biotit (001) [100] 232, 149, 86

135, 304

Analog Augit — Biotit

232

2. Hornblende (110) // Biotit (001)

232, 361

3. Hornblende (010) // Phlogopit (001) (künstl.)

135

Hornblende — Serpentin

Blättriger Serpentin // Hornblende (100) und (110) 232, 400

Hornblende — Kämmererit	
Kämmereritblättchen // Hornblende (110)	71
Anthophyllit — Enstatit	429
„Es besteht nur eine allgemeine Neigung zur Parallelorientierung“	65
Orthoamphibole — Klintoamphibole	
Orthoamphibol (100) [001] // Klintoamphibol (100) [001]	232, 84, 423
Änigmatit — Arfvedsonit	
„Parallelverwachsungen“	232
Chrysotil — Brucit	
Orientierte Pseudomorphose	27
Chrysotil: $c = 5,33$	V
Brucit: $a \cdot \sqrt{3} = 5,40$	
Epididymit — Eudidymit	
Epididymit: $a : b : c = 1,712 : 1 : 1,898$; $\beta = 103^\circ 43'$	
Eudidymit: $a : b : c = 1,734 : 1 : 1,858$	
Epididymit (001) [010] // Eudidymit (001) [010]	
Epididymit: $a = 12,71$; $b = 7,33$; $c = 13,62$	232, 467
Eudidymit: $a = 12,62$; $b = 7,37$; $c \cdot \sin \beta = 13,62$	
Melilith — Augit	
Augitprismen // Melilith (001) oder // Melilith [001]	149, 395
Apophyllit — Kalkspat	67
Apophyllit — Stilbit	
Stilbit [001] etwa senkrecht auf Apophyllit (001)	96
Talk — Antigorit	
Spaltbarkeiten parallel	71
Die Minerale der Glimmergruppe werden im folgenden als Einheit behandelt!	
Glimmer — Graphit	
Orientierte Verdrängung	318
Glimmer — Magnetit (und Al-Spinell)	
1. Glimmer (001) [100], [130], [130] // Magnetit (111) [110]	232, 234
2. Glimmer (001) [010], [110], [110] // Magnetit (111) [110]	333
Glimmer: In (001) 0-Ebenen mit fast gleichschenkligen Dreiecken.	
0-Abstände im Mittel	3,04 400
Magnetit: In (111) 0-Abstände	2,97 100
Große strukturelle Ähnlichkeit der 0-Ebenen beider und der Fe \cdots - und Fe \cdots -Ebenen des Magnetits mit den Si- und Al-Ebenen von Muscovit	
Glimmer — Hämatit	
1. Glimmer (001) [010], [110], [110] // Hämatit (0001) [1120]	232, 169
2. Glimmer (001) [100], [130], [130] // Hämatit (0001) [1120]	234, 333
Glimmer: In (001) 0-Ebenen mit fast gleichschenkligen Dreiecken.	
0-Abstände im Mittel	3,04 400
Hämatit: In (0001) 0-Abstände im Mittel	2,91 100
In der (häufigeren) Stellung 1. ist die Übereinstimmung der 0-Ebenen am besten.	

Glimmer — Ilmenit

- | | |
|--|------------------------|
| 1. scheinen regelmäßige Verwachsungen analog den unter Glimmer — Hämatit beschriebenen aufzutreten; | 232, 439 |
| 2. treten Verwachsungen auf, bei denen die Tafelflächen der beiden Mineralien Winkel von 60° bis 75° einschließen, die (in mehreren Systemen ?) regelmäßig zueinander orientiert zu sein scheinen. | 405, 400
140
109 |

Muscovit — Quarz

- | | |
|--|-----|
| 1. Muscovit (001) [100] // Quarz ($10\bar{1}0$) [$11\bar{2}0$] | |
| 2. Muscovit (001) [100] // Quarz ($10\bar{1}1$) [$11\bar{2}0$] | 174 |
| 3. Muscovit (001) // Quarz ($10\bar{1}2$) | 194 |
| 4. Muscovit (001) [100] // Quarz (0001) [$11\bar{2}0$] (?) | |

Hier dürfte i. w. eindimensionale Analogie bestimmend wirken:

Muscovit: $a = 5,18$

V

Quarz: $a = 4,90$

Glimmer — Rutil

232, 286

- | | |
|--|----------|
| 1. Glimmer (001) [010] // Rutil (100) [001] | 234, 333 |
| Glimmer: In (001) pseudohexagonale 0-Ebene mit 0-Abständen im Mittel | 3,04 |
| Rutil: In (100) pseudohexagonale 0-Ebene mit 0-Abständen im Mittel | 2,80 |
| 2. Glimmer (001) [100] // Rutil (100) [001] | |
| Glimmer: $b = 9,12$; $a = 5,26$ (Mittelwerte) | 400 |
| Rutil: $a = \frac{1}{2} \cdot 9,16$; $c = \frac{1}{2} \cdot 5,90$ | |

Muscovit — Brookit

102

Glimmer — Goethit

Glimmer (001) [100] // Goethit (100) [001]	234
--	-----

Biotit — Kieselhydrat (Baueritisierung)

326

Biotit — Kalkspat

Biotit (001) [100] // Kalkspat (0001) [$11\bar{2}0$]	232
--	-----

Analoge Strukturwerte: Biotit $a = 5,30$	333
--	-----

Kalkspat $4,98$	400
-----------------	-----

Muscovit — Apatit

Muscovit (001) // Apatit ($11\bar{2}1$)	194
---	-----

Muscovit (001) // Apatit ($10\bar{1}1$)	
---	--

Muscovit (001) // Apatit ($10\bar{1}0$)	
---	--

Muscovit — Staurolith

Statistisch ermittelt. Angabe der Orientierungen nach Häufigkeit:

- | | |
|---|-----|
| 1. Muscovit (001) // Staurolith (010) | |
| a) Muscovit [010] // Staurolith [001] | |
| b) Muscovit [130] // Staurolith [001] | |
| c) Muscovit [110] // Staurolith [001] | |
| d) Muscovit [100] // Staurolith [001] u. a. | 103 |

2. Muscovit (001) // Staurolith (110)
 - a) Muscovit [010] // Staurolith [001]
 - b) Muscovit [110] // Staurolith [001]
 - c) Muscovit [130] // Staurolith [001]
 - d) Muscovit [100] // Staurolith [001] u. a.

Muscovit — Granat

Statistisch ermittelt. Angabe der Orientierungen nach Häufigkeit:

1. a) Muscovit (001) [100] // Granat (110) [001]
 b) Muscovit (001) [110] // Granat (110) [001] u. a. 103
2. a) Muscovit (001) [100] // Granat (111) [112]
 b) Muscovit (001) [130] // Granat (111) [112] u. a.
3. Muscovit (001) // Granat (211) 194

Muscovit — Zirkon

Statistisch ermittelt. Angabe der Orientierungen nach Häufigkeit:

- a) Muscovit (001) [110] // Zirkon (100) [001]
- b) Muscovit (001) [010] // Zirkon (100) [001] 103
- c) Muscovit (001) [130] // Zirkon (100) [001]
- d) Muscovit (001) [100] // Zirkon (100) [001] u. a.

Lepidomelan — Astrophyllit

Lepidomelan (001) // Astrophyllit (001) 232, 400

Glimmer — Turmalin

232, 379b

Statistisch ermittelt. Angabe der Orientierungen nach Häufigkeit:

1. Glimmer (001) // Turmalin (11 $\bar{2}$ 0)
 - a) Glimmer [110] // Turmalin [0001]
 - b) Glimmer [130] // Turmalin [0001]
 - c) Glimmer [100] // Turmalin [0001]
 - d) Glimmer [010] // Turmalin [0001] u. a. 99
2. Glimmer (001) // Turmalin (10 $\bar{1}$ 0)
 - a) Glimmer [110] // Turmalin [0001]
 - b) Glimmer [010] // Turmalin [0001]
 - c) Glimmer [100] // Turmalin [0001] u. a.
3. Glimmer (001) // Turmalin (0001)
 - a) Glimmer [010] // Turmalin [10 $\bar{1}$ 0]
 - b) Glimmer [100] // Turmalin [10 $\bar{1}$ 0] u. a.

Glimmer: (Mittelwerte) $a = 5,26$; $b = 9,12$ 400

Turmalin: $a/3 = 5,3$; $3 \cdot c/2 = 10,7$

Biotit — Melilith

Biotit (001) // Melilith (001) 250

Glieder der Glimmergruppe miteinander

346, 205, 208

Es können nur einige Literaturhinweise gegeben werden

459, 286, 22
161, 458

Muscovit — Kaolinit (Leverri  rit)

379c, 161

Muscovit (001) // Kaolinit (001)

202

Chlorit — Rutil

Unter 60° zusammenstoßende Rutilprismen sind in Chloritschüppchen eingelagert. 469

Chlorit — Phlogopit

232, 333

Chlorit (001) [100] // — Phlogopit (001) [100] 400, 53

Gyrolith — Kalkspat

67

Nephelin — Feldspat

Nephelin (Eläolith) [001] // Feldspat (010) 86

Nephelin — Cancrinit

219, 86, 415

„Häufig sind beide parallel orientiert“ 232

Die Mineralien der Feldspatgruppe werden nachstehend als Einheit behandelt.

Labradorit — Kupferkies

Kupferkies zusammen mit Reaktionsbiotit orientiert in Labradorit. 355

Feldspat — Hämatit (Sonnenstein, Aventurinfeldspat)

Hämatit (0001) // Feldspat (112), ($\bar{1}\bar{1}2$), ($\bar{1}13$), (150), 169, 120, 400
(150), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), (021), (010), (001) und ? (213) 8, 9, 427

Plagioklas — ? Ilmenit

369

Erzstäbchen // Plagioklas [001] 88

Feldspat — Quarz (Schriftgranit)

155, 156

Die beobachteten Quarzachsenlagen in ihrer Beziehung zum Feldspat gehen aus einer Skizze (Abb. 1) nach DRESCHER-KADEN (73) hervor. Dort findet sich auch eine eingehende Diskussion der zahlreichen Arbeiten, die sich mit der Orientierung Feldspat : Quarz befassen. Auf sie sei hier verwiesen. 86, 124
289, 87
351, 400
426, 30
185, 379b
311, 73

Albit: $c = 7,2$ 311

Quarz: $\sqrt{a^2 + c^2} = 7,27$

Plagioklas — Rutil

Stäbchen von Rutil // Plagioklas [001] 88

Orthoklas — Apatit

Orthoklas (010) [001] // Apatit ($11\bar{2}0$) [0001] 74

Andesin — Sapphirin

452

Feldspat — Beryll

Feldspat (001) // Beryll (0001) 155

Feldspat — Turmalin

Feldspat (010) [001] // Turmalin ($11\bar{2}0$) [0001] 155, 85

Feldspat: $c = 7,2$ 426

Turmalin: $c = 7,1$

Orthoklas — Dumortierit (?)

Fädchen von Dumortierit in Orthoklas sind „mehr oder weniger parallel“. 345



Abb. 1. Stereographische Projektion der beobachteten Quarzachsenlagen im Feldspat.
 — Die Projektionsebene des Orthoklas liegt senkrecht zur Kante $(100) \wedge (010)$. —
 Der Kleinkreis hat einen Radius von $42^\circ 15'$.

Feldspat — Augit

Schriftgranitartige Verwachsungen

232, 362

Feldspat $(100) [001] //$ Augit $(100) [001]$ und andere
 weniger gut definierte Verwachsungsgesetze, z. T. mit ge-
 neigten Achsen.

86

Albit — Hornblende

Schriftgranitartige Verwachsungen

86

Zwillingsnaht der Albitlamellen $//$ Hornblende $[001]$

465

Feldspat — Glimmer

355

Muscovit als Zersetzungsprodukt liegt mit (001)

meist $//$ Orthoklas (001)

auch $//$ Orthoklas (010)

232

und $//$ Orthoklas $(hk0)$ (= Ebene der perthitischen Einla-
 gerungen ?)

Orthoklas (Mikroklin) — Plagioklas (Perthit, Anti- perthit)

56, 329, 232

Anscheinend läßt sich die Vielzahl der Erscheinungen
 auf die folgenden Verwachsungsgesetze zurückführen:

330, 74, 86

1. Kalifeldspat $(010) [001] //$ Plagioklas $(010) [001]$

177, 10, 13

2. Kalifeldspat $(100) [001] //$ Plagioklas $(100) [001]$

237, 405, 78

Die Verwachsungsebenen können dabei sehr stark wechseln.

426, 432, 61

Außerdem wird beschrieben:

63, 182, 311

3. Mikroklin $(010) [100] //$ Albit $(010) [100]$

287, 288

Danburit — ?	
Nadlige Einlagerungen // Danburit [001]	304
Cancrinit — Magnetit	
Achtseitige Täfelchen von Magnetit mit	169
Tafelfläche // Cancrinit (10 $\bar{1}$ 0)	
Kante // Cancrinit [0001]	
Cancrinit — Hämatit	400
1. Cancrinit (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0]	
2. Cancrinit (10 $\bar{1}$ 0) [0001] // Hämatit (0001) [10 $\bar{1}$ 0]	169
3. Cancrinit (11 $\bar{2}$ 0) [0001] // Hämatit (0001) [11 $\bar{2}$ 0]	
4. Cancrinit (11 $\bar{2}$ 0) [0001] // Hämatit (0001) [10 $\bar{1}$ 0]	
Cancrinit — Ägirin	169, 430
Cancrinit — Nosean	
Cancrinit [0001] // Nosean [111]	39
Cancrinit — Natrolith (?)	169
Sodalithmineralien — Hämatit (? Ilmenit)	169
Eisenglanz oder Ilmenitblättchen nach den oktaedrischen Achsen geordnet. In anderen Fällen parallel den Spaltrissen nach (110).	332
Skapolith — Albit (?)	
Skapolith [001] „subparallel“ Albit [001]	6
Natrolith — Mesolith	60, 188
Mesolith: a : b : c = 8,670 : 1 : 2,820	347, 149
1. Natrolith (010) [001] // Mesolith (100) [010]	
2. In selteneren Fällen ist die Orientierung auch so, daß ein Paar der Prismenflächen beider Mineralien in eine Ebene fällt.	116 33
Natrolith — Thomsonit	
Natrolith [001] // Thomsonit [001] und	348
Natrolith (1 $\bar{1}$ 0) etwa // Thomsonit (010)	349
(Die horizontalen Achsen des Natroliths halbieren die von der a- und b-Achse des Thomsonits gebildeten rechten Winkel!)	149 33

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. PAUL RAMDOHR im Mineralogisch-petrographischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. RAMDOHR, bin ich für stete Förderung und zahlreiche wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet. Ebenso gebührt mein herzlicher Dank für freundliche Unterstützung Herrn Dr. WILHELM HARTWIG, der nach dem Fortgang Prof. RAMDOHR's aus Berlin die Durchführung der Arbeit stets mit großem Interesse verfolgte und mir seinen Rat nie versagte.

Literaturverzeichnis

Die in den einleitenden Kapiteln zitierten Arbeiten sind durch * gekennzeichnet.

1. ADAM, J. W. H.: Covellin von Alghero in Sardinien. — Beitr. Kryst. Min., **3** (1926), 51.
2. AHLFELD, F. und MORITZ, H.: Beitrag zur Kenntnis der Sulfostannate Boliviens. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **66**, A (1933), 179—212.
3. AHLFELD, F.: Die Kupfererzlagerstätte Naukat. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **67**, A (1933), 467—485.
4. — Über Zinnkies. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **68**, A (1934), 268—287.
5. AHLFELD, F., MOSEBACH, R. und OEHMICHEN, H.: Zinnerzvorkommen in der Provinz Hunan (China). — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **73**, A (1938), 327—351.
6. AHMAN, Erik: Eine Pseudomorphose des Skapoliths von Malmberget. — Bull. Geol. Inst. Upsala, **30** (1943), Nr. 7, 155—163. — Ref. in Zbl. Min. 1945—1948, I, 165.
7. AMINOFF, G.: Über Backströmit, eine rhombische Modifikation der Verbindung $Mn(OH)_2$. — Geol. Fören. Förhandl., **41** (1919), 473—491.
8. ANDERSEN, O.: On Aventurine Feldspar. — Am. J. Sc. (4), **40** (1915), 351—399.
9. — Über Avanturineldspäte. — Z. Krist., **56** (1921), 553—580.
10. — The Genesis of some Types of Feldspar from Granite Pegmatites. — Norsk Geol. Tidsskr., **10** (1928/29), 116—207.
11. ANGEL, F.: Pigmentierte Apatite aus Intrusivgesteinen der Schladminger Tauern (Preintaler Hütte und Kotalpe). — Zbl. Min., A, 1930, 371—375.
12. D'ANS, J. und KÜHN: Getrübler Sylvin. — Z. „Kali“, **32** (1938), 152—155.
13. BÄTER, E.: Lamellenbau und Entmischungsstruktur der Feldspäte. — Z. Krist., **73** (1930), 465—560.
14. BARIĆ, L.: Disthen (Cyanit) von Prilepec im Selečka-Gebirge. — Z. Krist., **93** (1936), 57—92.
- *15. BARKER, T. V.: Contributions to the theory of isomorphism. based on experiments on the regular growths of crystals of one substance on those of another. — Transactions of the Chem. Soc., **89** (1906), 1120—1158.
- *16. — On the regular growth of soluble salts on each other. — Min. Mag., **14** (1907), 235—257.
- *17. — Untersuchungen über regelmäßige Verwachsungen. — Z. Krist., **45** (1908), 1—59.
- *18. — The question of a relation between the Parallel Growths of Crystals and Isomorphous Miscibility, and the bearing of Parallel Growths, on questions of Isomorphism. — Communications from the Oxford Mineralogical Laboratory No. XI, Min. Mag., **15** (1908), 42—53.
19. BATEMANN, A. M. and LASKY, S. G.: Covellite-chalcocite solid solution and exsolution. — Econ. Geol. **27** (1932), 52—86. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1933, 291.
20. BAUMHAUER, H.: Über das Gesetz der regelmäßigen Verwachsung von Rutil und Eisenglanz. — Z. Krist., **43** (1907), 61—67.
21. — Über die regelmäßige Verwachsung von Rutil und Eisenglanz. — S.B. preuß. Akad. Wiss., **12** (1906), 322—327. — Ref. in Z. Krist., **46** (1909), 306 und in N. Jb. Min. (1907), I, 196—197.

22. BAUMHAUER, H.: Über den Kristallbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von Lepidolith und Muscovit. — Z. Krist., **51** (1913), 344—357.
- *23. — Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie. — Z. Krist., **55** (1915—1920), 249—259.
24. BECKENKAMP, J.: Über die Dioxyde der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems. — Z. Krist., **42** (1907), 448—474.
25. — Über Chalkopyrit von Arakawa, Provinz Ugo in Japan, und über die Struktur des Chalkopyrits im allgemeinen. — Z. Krist., **43** (1907), 43—60.
26. BERGEAT, A.: Zur Petrographie der Äolischen Inseln. — Cbl. Min. (1918), 329 bis 337.
27. BERMAN, H.: Fibrous Brucite from Quebec. — Am. Min., **17** (1932), 313—316.
28. BERRY, L. G.: Studies of mineral sulpho-salts: IV. — Galenobismutite and "lillianite". — Am. Min., **25** (1940), 726—734.
29. BLÄSCH, H.: Morphologische Untersuchung am Hämatit unter besonderer Berücksichtigung des Vorkommens vom Piz Cavradi (Tavetsch). — Z. Krist., **70** (1929), 1—159.
30. BOBKOVÁ, B.: Regular growth of orthoclase and quartz from Striegau in Prussian Silesia. — Publ. de la Fac. des Sci. de l'Univ. Masaryk à Brno. No. 204. Sep. Brno, 1935, 1—18. — Ref. in N. Jb. Min., I (1937), 173.
31. BÖGGILD, O. B.: Mineralogia Groenlandica. — Meddelelser om Grönland XXXII. Kopenhagen 1905, 625 S. — Ref. in Cbl. Min. (1908), 338—346, 375—382 und 403—412.
32. — Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe. — Z. Krist., **51** (1913), 591—613.
33. — Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite etc.). — Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Medd. IV (8), 1922, 1—42. — Ref. in N. Jb. Min. 1925, I, 27—31.
34. — Untersuchungen über den Bau der Meteoreisen. — Festschr. V. GOLDSCHMIDT (1928), 66—76.
35. BORCHERT, W. und EHLERS, J.: Anwendung der J. LEONHARDT'schen Methode zur Orientierung von LAUE-Diagrammen bei unbekannter Kristallage auf die Untersuchung der Phosphornickeleisen-Einlagerung im Kamazit. — Z. Krist., **89** (1934), 553—559.
36. BORCHERT, H.: Über Entmischungen im System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als geologische Thermometer. — Chemie d. Erde, **9** (1934/35), 145—172.
- *37. BRADLEY, R. S.: Experimentes on the range of surface forces. — Z. Krist., **96**, A (1937), 499—503.
38. BRAUNS, R.: Lichtschein bei Granat, Zirkon und Saphir. — N. Jb. Min., 1907, I, 13—19.
39. BRAUNS, R. und UHLIG, J.: Cancrinit- und nephelinführende Auswürflinge aus dem Laacher Seegebiet. I. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **35** (1913), 119—220.
40. BRAUNS, R.: Einige bemerkenswerte Auswürflinge und Einschlüsse aus dem niederrheinischen Vulkangebiet. — Cbl. Min., 1919, 1—14.
- *41. — Ein eigenartiges Vorkommen von Amethyst im Staate Bahia, Brasilien. — Cbl. Min., A, 1932, 97—107.
- *42. — Über Verwachsung von R- und L-Quarz. — Cbl. Min., A, 1932, 289—300.
43. BRAY, J. M.: Ilmenite — hematite — magnetite relations in some emery ores. — Am. Min., **24** (1939), 162—170. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1939, 642—643.

- *44. BREITHAUP, A.: Über regelmäßige Verwachsungen von Krystallen zweier und dreier Mineral-Spezies. — Ber. üb. d. Versamml. deutscher Naturf. in Prag. S. 144. — Ref. in N. Jb. Min., 1839, 89.
45. — Vollständiges Handbuch der Mineralogie, III, 1847, S. 556.
46. BRINKMANN, MARGARETE: Die kontaktpneumatolytische Kupferlagerstätte der Hendersongrube bei Usakos in Deutsch-Südwestafrika. — Z. prakt. Geol., 32 (1924), 33—40 und 53—61.
47. BRÖGGER, W. C.: Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanniobate. — Vid.-Selsk. Skrifter, math.-naturvid. Klasse 1906, Nr. 6, 136 S. — Ref. in Z. Krist., 45 (1908), 82—99.
48. BRUGNATELLI, L.: Über den Titanolivin der Umgebung von Chiesa im Val Malenco; ein Beitrag zur Kenntnis des Titanolivin. — Z. Krist., 39 (1904), 209—219.
- *49. BUCKLEY, H. E.: The Oriented Inclusion of Impurities in Crystals. — Z. Krist., 88 (1934), 248—255.
- *50. — The Regular Association of KMnO_4 and KClO_3 . — Z. Krist., 97 (1937), 370 bis 385.
51. BUDDHUE, J. D.: Meteoritic iron phosphide. — Popular Astronomy, 46 (1938), 282—285. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1939, 293—294.
52. BÜCKING, H.: Beiträge zur Geologie von Celebes. — Sammlgn. d. geol. Reichsmuseums in Leiden 1902, 7 (I) 29—205. — Ref. in Z. Krist., 40 (1905), 318 bis 319.
53. BUJOR, D. I.: Beiträge zur Kenntnis der kristallinen Schiefer der mittleren Dobrogea (Rumänien). — Cbl. Min., A, 1934, 168—171.
- *54. BULIAN, W. und FAHRENHORST, E.: Über den Zerfall des Magnesium—Aluminium-Mischkristalls. — Z. Metallkde., 34 (1942), 285—288.
- *55. BUNN, C. W.: Adsorption, Oriented Overgrowth and Mixed Crystal Formation. — Proc. R. Soc. London, A, 141 (1933), 567—593.
56. BUSZ, K.: Mitteilungen über den Granit des Dartmoor Forest in Devonshire, England und einige seiner Contactgesteine. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 13 (1900), 90—139. — Ref. in Z. Krist., 36 (1902), 518—520.
57. CAHN, L.: Über Verwachsungen von Topas — Granat und Rutil — Eisenglanz. — Beitr. Kryst. Min., 2 (1919—1924), 7—9.
58. CARDOSO, G. M.: Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith. — Z. Krist., 66 (1928), 485—487.
59. — Über die Raumgruppe des Stauroliths und seine gesetzmäßige Verwachsung mit Cyanit. — Ber. Math.-phys. Kl. Sächs. Akad. d. Wiss., 80 (1928), 165 bis 199. — E. SCHIEBOLD und G. M. CARDOSO: „Über die gesetzmäßige Verwachsung von Staurolith mit Cyanit und ihre Begründung durch die Kristallstruktur beider Mineralien“; Fortschr. Min., 13 (1928), 61—62.
60. CESÀRO, G.: Der Mesolith und die anderen Zeolithe der Meosolithgruppe. — Bull. d. l'Acad. r. de Belgique, Cl. d. Sc. 1909 Nr. 4, 432—499. — Ref. in Z. Krist., 50 (1912), 307—308 und 57 (1922), 670.
61. CHAO, S. H., SMARE, D. L. und TAYLOR, W. H.: Röntgenographische Untersuchung einiger Kalinatron-Feldspäte. — Vortrag auf der Sitzung der Mineralogical Society in London am 26. Januar 1939. — Ref. in Zbl. Min., A, 1939, 158.

62. CHUDOBA, K. und OBENAUER, K.: Über Baryt aus dem Carbon der Grube Friedrichsthal (Saargebiet). — Cbl. Min., A, 1930, 239—250.
63. CHUDOBA, K. und KLEBER, W.: Über Feldspat von der Serra do Espinhaco, Brasilien. — Zbl. Min., A, 1940, 161—166.
64. CLAR, E.: Zwei Erztemischungen von Schneeberg in Tirol. — Cbl. Min., A, 1931, 147—153.
65. COLES PHILIPS, F.: An Association of Antophyllite and Enstatite. — Geological Magazine, **67** (1930), 513. — Ref. in Fortschr. Min., **18** (1934), 192 und 194.
66. COOMÁRA-SWÁMI, A. K.: Über die kristallinen Kalke von Ceylon. — Quart. Journ. Geol. Soc., **58** (1902), 399—424. — Ref. in Z. Krist., **39** (1904), 82—83.
67. CORNU, F.: Vorläufige Mitteilung über Untersuchungen an den Mineralen der Apophyllitgruppe (Apophyllit, Gyrolith, Okenit). — Cbl. Min., 1906, 79—80.
- *68. DANA: The system of Mineralogy. Rewritten by PALACHE, BERMAN, FRONDEL. Vol. I. — 7. Ed. 1944, 2. Printing 1946.
- *69. DAVEY, W. P.: Crystal Structure and its Applications. — New York 1934.
70. DERGE, G. and KOMMEL, A. R.: The structures of meteoric irons. — Am. Journ. Sci. (5), **34** (1937), 203—214. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1937, 630.
71. DÖLL, E.: Kämmererit nach Strahlstein, Gymnit nach Talk, Serpentin nach Talk und Talk nach Kämmererit; vier neue Pseudomorphosen. — Verh. k. k. geol. Reichsanst., Wien 1901, 397—399. — Ref. in Z. Krist., **38** (1904), 508.
72. DOERMER, L.: Beiträge zur Kenntnis der Diabasgesteine aus dem Mitteldevon der Umgebung von Dillenburg. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **15** (1902), 594—645.
73. DRESCHER-KADEN, F. K.: Beiträge zur Kenntnis der Migmatit- und Assimilationsbildungen sowie der synantetischen Reaktionsformen. II. Über die schriftgranitische Kristallisation und ihre Beziehung zur normalen Silikat-metasomatoze granitischer Gesteine. — Chemie d. Erde, **14** (1942), 157—238.
74. DÜRRFELD, V.: Die Drusenminerale des Waldsteingranits im Fichtelgebirge. — Z. Krist., **46** (1909), 563—598.
75. — Mineralien von Urbeis (Weilertal) und Markirch. 9. Nadel- und haarförmiger Kupferkies in regelmäßiger Verwachsung mit Fahlerz von Markirch. — Mitt. geol. Landesanst. Elsaß-Lothringen, **7** (1911), 296.
76. DUPARC, L.: Sur la transformation du pyroxéne en amphibole. — Bull. soc. fr. min., **31** (1908), 50—79.
77. DUPARC, L., SABOT, R. et WUNDER, M.: Contribution à l'étude des minéraux des pegmatites de Madagascar. — Bull. Soc. Fr. Min., **36** (1913), 5—17.
78. EBERT, H.: Die Art der Verwachsungen bei einigen granitischen Perthitfeldspäten. — Fortschr. Min., **16** (1932), 65—66.
79. EDWARDS, A. B.: A note on some tantalum—niobium minerals from Western Australia. — Austr. Inst. Min. Met. Proc., **120** (1940), 731—744. — Ref. in Zbl. Min., I, 1945—1948, 57—58.
- *80. — Textures of the Ore Minerals and their Significance. — Melbourne-Australasian Institute of Mining and Metallurgy (Inc.) 1947.
81. — Natural ex-solution intergrowths of magnetite and hematite. — Am. Min., **34** (1949), 759—761.
82. EHRENBERG, H.: Das Auftreten und die Eigenschaften ehemaliger FeS₂-Gele insbesondere auf metasomatischen Blei-Zinkerzlagerstätten. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **57**, A (1928), 1303—1320.

83. EHRENBERG, H.: Orientierte Verwachsungen von Magnetkies und Pentlandit. — Z. Krist., **82** (1932), 309—315.
84. ESKOLA, P.: On the petrology of the Orijärvi region in south-western Finland. — Bull. Comm. Geol. Finlande, No. **40** (1915), 183 und 193.
85. FERSMAN, A. E.: Cas de groupement régulier de la tourmaline avec le feldspath de Moursinka. — Bull. Soc. Ouralienne des Sciences Naturelles d'Ekatérinbourg, **35** (1915), 19—22. — Ref. in N. Jb. Min., 1924, I, 308.
86. — Gesetzmäßige Verwachsungen der Mineralien der Chibiny- und Lowosero-Tundren. — Bull. Acad. Sc. de Russie, 1923, 275—290. Russisch.
87. — Die Schriftstruktur der Granitpegmatite und ihre Entstehung. — Z. Krist., **69** (1929), 77—104.
88. FISCHER, G.: Die Gabbroamphibolitmasse von Neukirchen a. hl. Bl. und ihr Rahmen. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **60**, A (1930), 251—362.
89. FLINK, G.: Beiträge zur Mineralogie Schwedens II pos. 68. — Arkiv för Kemi, Min. ock Geol. 1910, **3**, Nr. 35, 1—166. — Ref. in Z. Krist., **53** (1914), 419.
90. FOCKE, F.: Regelmäßige Verwachsung von Nemaphyllit und Dolomit vom Wildkreuzjoch. — Tsch. Min. u. petr. Mitt., **21** (1902), 323—345.
- *91. FRANK-KAMENECKIJ, V. A.: The course of orientated displacement of magnetite by iron. — C. R. Doklady Ac. Sci. USSR, **23**, No. 6 (1939), 561—564.
92. FREBOLD, G.: Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten des Harzes. I. Über magmatische und nichtmagmatische Erzausscheidungen im Gabbro des Radautaales bei Harzburg. — Cbl. Min., A, 1926, 322—332.
93. FRIEDEL, G.: Contribution à l'étude de la boléite et de ses congénères. — Bull. Soc. fr. Min., **29** (1906), 14—55. — Ref. in Z. Krist., **45** (1908), 191—194.
94. — Sur un gisement de dumortierite. — Bull. soc. fr. Min., **35** (1912), 211—212.
- *95. FRONDEL, C.: Selective incrustation of crystal forms. — Am. Min., **19** (1934), 316 bis 329.
- *96. — Some instances of incrustations selective upon crystal forms. — Amer. Museum Novit. **695**, 1934. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1936, 362—363.
- *97. — Mineral incrustations upon the edges and corners of crystals. — Am. Mus. Nat. Hist., Novit., **759** (1934), 1—11.
- *98. — Oriented intergrowth and overgrowth in relation to the modification of crystal habit by adsorption. — Amer. J. Sci. (5), **30** (1935), 51—56.
- *99. — Oriented inclusions of tourmaline in muscovite. — Am. Min., **21** (1936), 777 bis 799.
100. FRONDEL, C. and ASHBY, G. E.: Oriented inclusions of magnetite and hematite in muscovite. — Am. Min., **22** (1937), 104—121.
- *101. FRONDEL, C.: Selective incrustation of minerals. — Am. Min., **22** (1937), 1104 bis 1116.
102. — Oriented inclusions of brookite, zircon and garnet in muscovite. — Am. Min., **23** (1938), 170.
- *103. — Oriented inclusions of staurolite, zircon and garnet in muscovite. Skatin crystals and their significance. — Am. Min., **25** (1940), 69—87.
- *104. — Effect of dyes on the crystal habit and optics of NaF, LiF, NaCl, KCl, KBr and KI. — Am. Min., **25** (1940), 91—110.
- *105. — Crystal habit variation in sodium fluoride. — Am. Min., **25** (1940), 338—356.
106. — Exsolution growths of zincite in manganosite and of manganosite in periclase. — Am. Min., **25** (1940), 534—538.

107. FRONDEL, C.: Constitution and Polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. — *Am. Min.*, **26** (1941), 295—315.
108. — Mineralogy of the calcium phosphates in insular phosphate rock. — *Am. Min.*, **28** (1943), 215—232.
109. GAGEL, C.: Tiefengesteine von den Canarischen Inseln. — *Cbl. Min.*, 1915, 373 bis 384.
- *110. GAUBERT, P.: Produits de déshydratation de quelques phosphates et orientation de chlorure de baryum sur les minéraux du groupe de l'autunite. — *Bull. soc. fr. min.*, **27** (1904), 222—233.
111. GEIJER, P.: The cerium minerals of Bastnäs at Riddarhyttan. — *Sveriges Geol. Undersökning. Ser. C. No. 304 S. 5—24.* — *Ref. in N. Jb. Min. etc.* 1922, I, 303—305.
112. v. GLISZCZYNSKI, S. und STOICOVICI, E.: Über orientierte Verwachsungen von Covellin auf Zinkblende. — *Z. Krist.*, **96** (1937), 389—395.
113. v. GLISZCZYNSKI, S.: Beitrag zum Melanophlogitproblem. — *Z. Krist.*, **99** (1938), 238—250.
114. v. GLISZCZYNSKI, S. und STOICOVICI, E.: Über einige Verwachsungen von Quarz auf Basisflächen von Eisenglanz. — *Zbl. Min., A*, 1938, 82—89.
115. v. GLISZCZYNSKI, S.: Beitrag zur Klärung der Verwachsungen von Pseudobrookit. — *N. Jb. Min., Abh., A*, **79** (1948), 1—38.
116. GÖRGEY, R.: Über Mesolith. — *Tsch.'s min. u. petr. Mitt.*, **28** (1909), 97.
117. — Salzvorkommen aus Hall in Tirol. — *Tsch.'s Min.-petr. Mitt.*, **28** (1909), 341.
118. GOLDSCHMIDT, V.: Quarzzwilling nach $r = 10$. — *Tsch.'s Min. u. petr. Mitt.*, **24** (1905), 157—166.
119. — Über die Zwillingsgesetze des Quarz. — *Tsch.'s Min.-petr. Mitt., N.F.*, **24** (1905), 167—182.
120. — Über die Lichtkreise und Lichtknoten an Kristallkugeln (mit einem Zusatz von R. BRAUNS). — *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **31** (1911), 220—242.
121. GOLDSCHMIDT, V. und SCHRÖDER, R.: Topas und Granat. — *Beitr. Kryst. Min.*, **2** (1919—1924), 11—16.
122. — Kupferkies und Bleiglanz regelmäßig verwachsen von Horhausen. — *Beitr. Kryst. Min.*, **2** (1919—1924), 102—104.
- *123. — Eisenglanz mit Rutil in gesetzmäßiger Verwachsung. — *Beitr. Kryst. Min.*, **2** (1919—1924), 110—117.
124. GORNOSTAJEW, N. N.: Über neue Gesetze der mikroperthitischen Verwachsungen von Feldspat und Quarz. — *Nachr. d. Technolog. Inst. Tomsk*, 1924, 467 S. — *Ref. in N. Jb. Min.*, I, 1929, 427.
125. GOSSNER, B. und ARM, M.: Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Stoffen und Kristallen von komplexer Bauart. — *Z. Krist.*, **72** (1930), 202 bis 236.
126. GOSSNER, B. und MUSSGUG, F.: Über kristallographische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit. — *Cbl. Min., A*, 1930, 369—371.
127. — Beitrag zur Kenntnis des Barytocalcites und seiner strukturellen Beziehungen zu anderen Stoffen. — *Cbl. Min., A*, 1930, 321—328.
128. GOSSNER, B. und REICHEL, CH.: Über das Kristallgitter einiger sog. Orthosilikate. — *Cbl. Min., A*, 1932, 225—229.
- *129. GOTTFRIED, C. und HERLINGER, E.: Über gesetzmäßige Verwachsungen. — *Festschrift V. GOLDSCHMIDT* 1928, 127—134.

- *130. GRANDJEAN, F.: L'orientation des liquides anisotropes sur les cristaux. — C. R., **163** (1916), 394—395. — Bull. soc. fr. min., **39** (1916), 164—213. — Ref. in N. Jb. Min., 1921, I, 259—260.
- *131. — Deuxième note sur l'orientation des liquides anisotropes au contact des cristaux. — Bull. soc. fr. min., **40** (1917), 69—105. — Ref. in N. Jb. Min., 1922, II, 244—245.
- *132. — Essai d'orientation des sels de Cholesterine et des oléates liquides anisotropes sur les cristaux. — C. R., 1917, I, No. 17, 636. — Ref. in N. Jb. Min., 1919, 139.
133. GRANIGG, B.: Zur Anwendung metallographischer Methoden auf die mikroskopische Untersuchung von Erzlagerstätten VI. Über die Titanomagnetite von Smålands Taberg (Schweden). — Metall u. Erz, **17** (1920), 57—61.
- *134. GRENINGER, A. B. and TROLANO, A. R.: Orientation habit of Martensite. — Nature **141** (1938), 38. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1938, 593—594.
135. GRIGORIEV, D. P.: Über die Kristallisation von Hornblende und Glimmer aus künstlichen Silikatschmelzen. — Zbl. Min., A, 1935, 117—123.
- *136. GROSS, R. und GROSS, N.: Die Atomanordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsflächen gesetzmäßig verwachsener Kristalle. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **48** (1923), 113—135.
137. GRUBENMANN, U.: Über die Rutilnadeln einschließenden Bergkrystalle vom Piz Aul im Bündneroberland. — Neujahrsbl. d. Naturforsch. Ges., 1899, **101**, 1—13.
- *138. GRUNER, J. W.: Structural reasons for oriented intergrowths in some minerals. — Am. Min., **14** (1929), 227—237.
- *139. — Isostructural relationship of AlPO_4 and SiSiO_4 . — Am. Min., **31** (1946), 196.
140. HAASE, E.: Beiträge zur Kenntnis der Quarzporphyre mit kleinen Kristalleinschlüssen aus der Gegend nördlich von Halle a. S. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **28** (1909), 50—149.
141. HABERLANDT, H. und SCHIENER, A.: Über Farbverteilungen beim Fluorit in ihrem Zusammenhang mit dem Kristallbau. — Z. Krist., **90** (1935), 193—214.
142. HECKER, O.: Petrographische Untersuchung der Gabbrogesteine des oberen Veltlin. — N. Jb. Min. 1903, Beil.-Bd. **17**, 313—354.
143. HEIDE, F., HERSCHKOWITSCH, E. und PREUSS, E.: Ein neuer Hexaedrit von Cerros del Buen Huerto, Chile. — Chemie d. Erde, **7** (1932), 483—502.
- *144. HEINTZE, W.: Über regelmäßige Aufwachsungen einiger Alkalihalogenide auf Natriumnitrat. — Z. Krist., **97** (1937), 241—251.
145. HELKE, A.: Die Goldtellurerzlagertstätten von Sacaramb (Nagyag) in Rumänien. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **68**, A (1934), 19—85.
146. HENGLEIN, M.: Über orientierte Färbungen und Kieseinlagerungen im Fluorit und Verhalten bei Bestrahlung. — Cbl. Min., 1926, 54—63.
- *147. HERBETTE, J.: Contribution à l'étude de l'isomorphisme. — Bull. soc. fr. min., **29** (1906), 97—190.
148. HESS, H. H.: Pyroxenes of common mafic magmas. Part. 1. — Am. Min., **26** (1941), 515—635.
149. HIBSCH, J. E.: Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt VIII (Umgebung von Salesel). Nebst Erläuterungen. — Tsch. Min.-petr. Mitt., N.F., **34** (1917), 74—201.
150. — Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt XIV. (Meronitz — Trebnitz.) — Prag, 1920, 67 und 73.

151. HIMMEL, H. und KLEBER, W.: Kristallmorphologische Untersuchungen an saarländischen Mineralien. IV. Linneit und eine gesetzmäßige Verwachsung Pyrit—Kupferkies von Neunkirchen. — Zbl. Min., A, 1936, 270—276.
152. HIMMELBAUER, A.: Neue Mineralvorkommen aus Niederösterreich. — Cbl. Min., 1909, 397—398.
- *153. — Orientierte Verwachsungen im Mineralreiche. — Z. Krist., B (Min.:petr. Mitt.), 47 (1936), 387—389.
154. HINTZE, C.: Handbuch der Mineralogie.
155. HÖGBOM, A. G.: Über einige Mineralverwachsungen. — Bull. Geol. Inst. Upsala, 3 (1897), 433—453.
156. — Über einige lamelläre Mineralverwachsungen mit Kalkspat. — Bull. Geol. Inst. Upsala, 8 (1906—1907), 226.
157. HOLLAND, T. H.: On the Acicular inclusions in Indian Garnets. — Records Geol. Surv. India, 29, 1 (1896), 16—19.
158. — The Charnockite Series, a Group of Archaean hypersthenic rocks in Peninsular India. — Mem. Geol. Surv. India, 28, 2 (1900), 119—249.
159. = 158.
160. HOLLER, K.: Das Basaltgebiet des nördlichen Odenwaldes. — Cbl. Min., A, 1932, 378—391.
161. HOLZNER, J.: Über den „anormalen“ Kristallbau der Biotite. — Z. Krist., 95 (1936), 435—450.
162. HURLBUT, jr., C. S.: Parahilgardite, a new triclinic pedial mineral. — Am. Min., 23 (1938), 765—771. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1939, 224—225.
163. HUSSAK, E.: Mineralogische Notizen aus Brasilien (Brookit, Kassiterit, Xenotim, Monazit und Euklas). — Tsch. Min.-petr. Mitt., 12 (1891), 457—475.
164. — Über die Microstructur einiger brasilianischer Titanmagnetit-Eisensteine. — N. Jb. Min., 1904, I, 94—113.
165. ITO, T.: The structure of epidote ($\text{HCa}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2 \text{Si}_3\text{O}_{13}$). — Am. Min., 32 (1947), 309—321.
- *166. JOHNSON, A.: Die anomalen Mischkristalle. — N. Jb. Min., 1903, II, 93—138.
- *167. — Untersuchungen über Kristallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 23 (1907), 237—344.
- *168. — Beiträge zur Kenntnis der Salzlager. I. Regelmäßige Verwachsung von Carnallit und Eisenglanz. — Cbl. Min., 1909, 168—173.
- *169. — Regelmäßige Einlagerung von Eisenglanz in Cancrinit. — Cbl. Min., 1911, 369—372.
- *170. — Über das Wachstum von Jodkaliumkristallen auf Muscovit. — Cbl. Min., 1914, 490—492.
- *171. — Über Mischkristalle, regelmäßige Verwachsungen und Schichtkristalle. — Naturwissenschaften, 13 (1925), 529.
- *172. — Über die regelmäßige Aufwachsung von Natronsalpeter auf Kalkspat. — Z. Krist., 63 (1926), 158—159.
173. JOHNSTON jr., W. D.: Marcasite inclusions in fluorite from the Central Kentucky Barite—Fluorite—Calcite—Veins. — Am. Min., 11 (1926), 174—180. — Z. Krist. Referate, III (1931), 373.
174. KALB, G.: Zwei Fälle gesetzmäßiger Verwachsung verschiedenartiger Minerale. — Cbl. Min., 1916, 201—206.

- *175. KALB, G.: Gesetzmäßige Kristallisation des Natriumchlorids auf Glimmer. — Cbl. Min., 1917, 145—146.
176. KALB, G. und BENDIG, MAXIMILIANE: Chalmersit von Tunaberg in Schweden. — Cbl. Min., 1923, 643—646.
177. KALB, G.: Die Kristalltracht des Kalifeldspates in minerogenetischer Betrachtung. — Cbl. Min., 1924, 449—460.
178. KALKOWSKY, E.: Opaleszierender Quarz. — Z. Krist., **55** (1915—1920), 23—50.
179. KAUFFMANN, jr., A. J. and JAFFE, H. W.: Chevkinite (Tscheffkinite) from Arizona. — Am. Min., **31** (1946), 582—588.
180. KAUTZSCH, E.: Die Blei—Zinkerzgänge im oberen Untermünstertal und nördlich des Belchen (Schwarzwald). — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **71**, A (1936), 214 bis 240.
181. KISKYRAS, D. A.: Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des Magnetkieses bei verschiedenen Temperaturen in besonderem Hinblick auf seine Entstehung. — N. Jb. Min., Abh., A, **80** (1950), 297—342.
182. KLEBER, W.: Mikroskopische Untersuchungen an Feldspaten. — Zbl. Min., A, 1940, 209—216.
- *183. KNOBOLJEWSKI, S.: Zur Theorie der unterkühlten festen Lösungen. — Z. phys. Chemie, A, **171** (1934), 25—35. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1935, 308.
184. KÖNIGSBERGER, J.: Geologische Beobachtungen am Pizzo Forno (Schweiz, Kanton Tessin) und Beschreibung der Minerallagerstätten des Tessiner-massivs. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **26** (1908), 488—564.
- *184a. KOSSEL, W.: Zur Theorie des Kristallwachstums. — Nachr. Göttinger Ges., Math.-phys. Kl., 1927, 135—143.
- *184b. — Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. — In: FALKENHAGEN: Quantentheorie und Chemie. — Leipziger Vorträge, 1928, 1—46.
- *184c. — Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel. — Ann. Phys. 5. F. **33** (1938) 651—660.
- *184d. — Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen). — Die Chemie, **56** (1943) 33—41.
185. KOSSOY, L. A., Intergrowth of quartz and feldspars from the pegmatite veins of Karelia. — C. R. Doklady, Ac. Sci. USSR. **19** (1938), 273—275. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1940, 282.
- *186. KRASTANOW, L. und STRANSKI, I. N.: Über die Kristallisation von Alkalihalogenidkristallen auf Fluorit. — Z. Krist., **99** (1938), 444—448.
- *187. KREUTZ, S.: Contributions to the study of parallel growth of different substances. Communications from the Oxford Mineralogical Laboratory No. XVI. — Min. Mag., **15** (1909), 232—237.
- *188. KREUTZ, St.: Beiträge zur Kenntnis orientierter Verwachsungen. — Z. Krist., **48** (1911), 183—189.
- *189. — Beiträge zur Kenntnis der in enantiomorphen Formen kristallisierenden Substanzen. I. — Z. Krist., **51** (1913), 209—245.
190. KREUTZWALD, A.: Die Blei—Zinkerzgänge am Schauinsland im südwestlichen Schwarzwald. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **70**, A (1935), 234—334.
191. KRIEGER, P. and HAGNER, A. F.: Gold—nickel mineralization at Alistos, Sinaloa, Mexico. — Am. Min., **28** (1943), 257—271.
192. KTENAS, C. A.: Sur les relations cristallographiques entre la laurionite et la paralaurionite. — Bull. soc. fr. min., **33** (1910), 173—188.

193. KUNO, H.: Petrological notes on some Pyroxene—andesites from Hakone Volcano with special reference to some types with Pigeonite Phenocrysts. — Japan. Journ. of Geology and Geographie **13** (1936), 107. — Ref. in Fortschr. Min., **25** (1941), 154—156.
194. KURBATOW, S. M. und KURBATOW, S. S.: Die Verwachsung des Glimmers mit anderen Mineralien in den Pegmatitadern des nördlichen Kareliens. — VERNADSKY-Jubiläumsband. Ac. Sci. USSR., **2** (1936), 765—781. Russisch mit deutscher Zusammenf. — Ref. in Zbl. Min., **I**, 1943, 50—51.
195. KURZ, W.: Chemisch-röntgenographische Untersuchung am „blauen Kupferglanz“. — Z. Krist., **92** (1935), 408—434.
196. LACROIX, A.: Contributions à l'étude des gneiss à pyroxène et des roches à wernérite. — Bull. soc. fr. min., **12** (1889), 83—364.
197. — Sur la grandidiérite. — Bull. soc. fr. min., **27** (1904), 259—265.
198. — Sur les Minéraux de la pegmatite d'Ampangabé et de ses environs (Madagascar) et en particulier sur un minéral nouveau (ampangabéite). — Bull. soc. fr. min., **35** (1912), 180—199.
199. — Sur une nouvelle espèce minérale (manandonite) des pegmatites de Madagascar. — Bull. soc. fr. min., **35** (1912), 223—226.
200. — Les niobotantalotitanates uranifères (radioactifs) des pegmatites de Madagascar; leur association fréquente à des minéraux bismuthifères. — C. R. **154** (1912), 1040. — Ref. in N. Jb. Min., 1913, **I**, 209—210.
201. — Über regelmäßige Verwachsungen zweier verschiedener Mineralien in gewissen Titaneisenvorkommen. — C. R. **171** (1920), 481—485. — Ref. in N. Jb. Min., 1924, **II**, 32—33.
202. DE LAPPARENT, J.: Constitution et origine de la leverriérite. — C. R., **198** (1934), 669—671.
203. — Les étapes du métamorphisme des émeris de Samos. — C. R., **201** (1935), 154—157.
204. LAUBMANN, H. und STEINMETZ, H.: Phosphatführende Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes. — Z. Krist., **55** (1915—1920), 523—586.
205. LEHMANN, O.: Molekularphysik. — Leipzig 1888, 393—420.
- *206. — Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung. — Ann. Phys., **4. Folge**, **31** (1906), 381—389. — Ref. in N. Jb. Min., 1908, **I**, 324.
207. LEONHARDT, J. und TIEMEYER, R.: Sylvin mit gesetzmäßig eingelagertem Eisenglanz. — Naturw., **26** (1938), 410—411.
208. LINCK, G.: Die Pegmatite des oberen Veltlin. — Jenaische Zeitschr. f. Naturw., **33** (1899), 345—360. — Ref. in Z. Krist., **35** (1899), 315—320.
209. — Célestin pseudomorph nach Fasergips nebst einem Anhang über Tutenmergel. — Chemie d. Erde, **2** (1926), 481—488.
210. — Die Bildung des Dolomits und Dolomitisierung. — Chemie d. Erde, **11** (1938), 278—286.
211. LINDLEY, H. W.: Mikrographie der Eisenerzminerale oberhessischer Basalte. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **53**, A (1926), 323—360.
212. LÖFQUIST, H. och BENEDICKS, C.: Det stora Nordenskiöldska järnblocket från Ovik, dess mikrografi och metallurgi. — Jernkontorets Annaler. **124**, H. **12** (1940), 633—685. — Ref. in N. Jb. Min., **I**, 1941, 100—102.
213. MACGREGOR, A. M.: Note on an Graphic Intergrowth of Diopside and Ilmenite from the Bembesi Diamond Field, Southern Rhodesia. — Transact. of the geol. soc. of South Africa, **18** (1915), **1—4**. — Ref. in N. Jb. Min., **A**, 1925, **II**, 242.

214. MAIER, A.: Kristallographische Beschreibung einiger Mineralien von der Eisenbläue bei Schönau im Wiesental (Baden). — Z. Krist., **58** (1923), 75—107.
215. MARX: Mineralogische Betrachtungen. — KASTNER's Arch. f. d. ges. Naturlehre, **12** (1827), 220—226.
216. MASON, B.: Mineralogical aspects of the system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}-\text{Mn}_2\text{O}_3$. — Geol. För. Förh., **65** (1943), 97—180.
217. — Alpha-vredenburgite. — Geol. För. Förh., **65** (1943), 263—270. — Ref. in Am. Min., **29** (1944), 247—248.
218. MAURITZ, B.: Die eruptiven Gesteine des Mátragebirges. — Mathem. es természettud. Közlemények, **30** (1909), Nr. 3, 1—117. — Ref. in Z. Krist., **50** (1912), 636, 638.
219. — Der Cáncrinit von Ditro. — Mathemat. és természettud. értesítő, **30** (1912), 673—687. — Ref. in Z. Krist., **55** (1915—1920), 206—208.
220. — Die Eruptivgesteine des Mátra-Gebirges (Ungarn). — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **57**, A (1928), 331—396.
- *221. MEHL, R. F. and BARRET, C. S.: A. I. M. M. E., Inst. Metals Div. **93** (1931), 105—110.
- *222. MEHL, R. F., BARRET, C. S. and SMITH: Transact. A. I. M. M. E. **105** (1933), 215.
- *223. MEHL, R. F., McCANDIESS, E. L. and RHINES, F. N.: Orientation of Oxide Films on Metals. — Nature, **134** (1934), 1009. — Ref. in N. Jb. Min., I (1935), 141.
224. MEIXNER, H.: Eine Umhüllungspseudomorphose von Quarz um Calcit aus dem Basalt von Weitendorf bei Wildon (Steiermark). — Mitt. Naturw. Ver. f. Steiermark, **70** (1933), 89—91. — Ref. in N. Jb. Min., I (1937), 56.
225. — Kraubather Lagerstättenstudien, I. — Zbl. Min., A, 1938, 5—19.
- *226. MENZEL, E.: Ann. Phys., **5** (1949), 163.
- *227. — Die Hochtemperatur-Modellierung von Kupfer. — Naturw., **37** (1950), 166.
- *228. MENZER, G.: Über die Struktur dünner Nickel- und Silberschichten. — Z. Krist., **99** (1938), 410—443.
229. MERWIN, H. E.: The Simultaneous Crystallization of Calcite and Certain Sulfides of Iron, Copper and Zinc. A Crystallographic Study. — Am. J. Sc. (4), **38** (1914), 355—359.
230. MICHEL, H.: Die Unterschiede zwischen Birma- und Siamrubinen. — Z. Krist., **53** (1914), 533—537.
231. MÜGGE, O.: Über regelmäßige Verwachsungen von Bleiglanz mit Eisenkies und Kupferkies mit Kobaltglanz. — Tsch. 's Min.-petr. Mitt., **20** (1901), 260—261.
- *232. — Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralen verschiedener Art. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **16** (1903), 335—475.
233. — Über die Mikrostruktur des Magnetit und verwandter Glieder der Spinellgruppe und ihre Beziehungen zum Eisenoxyd. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **32** (1911), 491—534.
234. — Zur Kenntnis der Einlagerungen von Eisenerzen in Glimmer und einige Eigenschaften des Goethit. — N. Jb. Min., 1916, I, 55—70.
235. — Über die Ursache des damaszierten Schimmers beim Lievrit. — Cbl. Min., 1917, 82—84.
236. — Bewegungen von Porphyroblasten in Phylliten und ihre Messung. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **61**, A (1930), 469—510.
237. MÜLLBAUER, F.: Die Pegmatit- und Kontaktlagerstätte am Wimhof bei Vils-hofen a. d. Donau in Bayern. — Cbl. Min., A, 1930, 96—112.

238. NÁRAY-SZABÓ, S., TAYLOR, W. H., JACKSON, W. W.: The structure of cyanite. — Z. Krist., **71** (1929), 117—130.
239. NAUMANN, M.: Beitrag zur petrographischen Kenntnis der Salzlagerstätte von Glückauf—Sondershausen. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **32** (1911), 578—626.
- *240. NEUHAUS, A.: Über anomale kristallisierte Mischsysteme mit nur organischen Komponenten, sowie mit einer anorganischen Wirt- und einer organischen Gastkomponente. — Chemie d. Erde, **5** (1930), 529.
- *241. — Über anomale kristallisierte Mischsysteme vom Typus des sogenannten Eisensalmiaks. — Chemie d. Erde, **5** (1930), 554.
242. — Über Vorkommen von Kupfererz-führenden Spateisensteingängen im östlichen Bober—Katzbach-Gebirge (Schlesien). — Chemie d. Erde, **10** (1936), 247—270.
243. — Über Pyrit mit vollkommener Teilbarkeit nach (111). (Anomale Mischkristalle, III. Beitrag.) — Chemie d. Erde, **12** (1939/40), 23—41.
- *244. — Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung. — Angew. Chemie, **54** (1941), 527—536.
- *245. — Das anomale Mischsystem K_2SO_4 — Ponceaurot. — Z. Krist., A, **104** (1942), 197—224.
- *246. — Über orientierte Aufwachsungen von organischen Substanzen (Naphthalinabkömmlingen) auf anorganischen Trägergittern. — N. Jb. Min., Mh., A, **1943**, 150—160.
- *247. — Zur Natur der verknüpfenden Kräfte bei orientierten Aufwachsungen organischer Substanzen auf anorganischen Trägergittern. — N. Jb. Min., Mh., A, **1943**, 189—193.
- *248. — Über partiell-isomorphe Mischsysteme organischer Substanzen (sogenannte anomale Mischkristalle). — Z. phys. Chem., A, **191** (1943), 359—374.
- *249. — Über orientierte Abscheidung organischer Substanzen auf sulfidischen Trägergittern. — Naturw., **31** (1943), 387—388.
- *250. — Orientierte Abscheidung von Alizarin und anderen Anthracenabkömmlingen auf anorganischen Trägergittern. — Z. phys. Chem., **192** (1943), 309—331.
- *251. — Über orientierte Aufwachsungen von Thioharnstoff und Harnstoff auf anorganischen Trägergittern. — Naturw., **32** (1944), 34—36.
- *252. — Über orientierte Aufwachsungen von organischen Substanzen auf typischen Metallen (Silber, Kupfer). — Naturw., **32** (1944), 76—77.
- *253. — Über orientierte Abscheidungen auf Rohrzucker. — Z. Elektrochemie u. angew. phys. Chem., **52** (1948), 178—182.
- *254. — Über den Einfluß der Gestalt organischer Moleküle und ihrer Lagerung im Kristall auf ihre Befähigung zu orientierter Abscheidung. — N. Jb. Min., Mh., A, **1945—1948**, 23—40.
- *255. — Über den Einfluß der Gestalt organischer Moleküle und ihrer Lagerung im Kristall auf ihre Befähigung zu orientierter Abscheidung. — Naturw., **35** (1948), 27.
256. NEUHAUS, A. und NOLL, W.: Zur Kristallchemie des Zinnsteins. — Naturw., **36** (1949), 26.
- *257. NEUHAUS, A.: Über orientierte Kristallabscheidung auf angeregten Trägerflächen. — Naturw., **37** (1950), 374.
258. NIEUWENKAMP, W.: Zweidimensionale Cristobalitkristalle. — Z. Krist., **90** (1935), 377—380.

259. NIKITIN, W. W.: Parallele Verwachsungen des Fahlerzes und seine chemische Konstitution. — Z. Krist., **69** (1929), 482—502.
260. NOLL, W.: Zur Kristallchemie des Zinnsteins (Kassiterit). — Heidelb. Beitr. Min.-Petr., **1** (1949), 593—625.
268. NOVAČEK, R.: Linneit von der Grube Prago bei Kladno. — Rozpravy Ces. Akad., **40** Kl. II, Nr. 37 Sep. 1—6. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1932, 67—68.
269. OBENAUER, K.: Zur Tracht und Paragenese des Flußspats. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **66**, A (1933), 89—119.
270. O'DANIEL, H.: Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von Ca und Pb. — Z. Krist., **74** (1930), 333—362.
271. — Über Tarnowitzite. — Z. Krist., **75** (1930), 576—577.
272. OEDMAN, O. H.: Mineragraphic Study on the Opaque Minerals in the Lavas from Mt. Elgon, British East Africa. — Geol. Fören. Förh., **54** (1932), 285 bis 304.
- 272a. — Erzmikroskopische Untersuchungen der Sulfiderze von Kaveltorp in Mittelschweden. — Geol. Fören. Förh., **55** (1933), 563—611.
273. OFTEDAL, J.: Über die Parallelverwachsung von Tysonit und Bastnäsit. — Norsk Geol. Tidskrift., **12** (1931), 459—468. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1933, 170.
274. — Über Parisit, Synchronit und Kordylit. — Z. Krist., **79** (1931), 437—464.
275. ORLOV, A.: La clinozoisite et la préhnite des environs de Proseč près de Pelhřimov. — Publications de la faculté des sciences de l'université Charles. Prag 1925. — Ref. in Fortschr. Min., **24** (1940), 52.
276. OSANN, A.: Notes on archæan rocks of the Ottawa Valley. — Geol. Surv. Canada. Part 0, Ann. Report., Vol. 12 (1902), 75.
277. PABST, A.: Orientation of bixbyite on topaz. — Am. Min., **23** (1938), 342—347.
278. PALACHE, C.: On Octahedrite, Brookite and Titanite from Somerville, Massachusetts, U.S.A. — Festschrift HARRY ROSENBUSCH, 1906, 318—319.
279. PALACHE, C. und WARREN, CH. H.: A. Chemische Zusammensetzung und Kristallform des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quiney, Mass., B. Mikroklin, Riebeckit, Ägrin, Ilmenit, Anatas, Fluorit und Wulfenit vom gleichen Fundort. — Z. Krist., **49** (1911), 332—356.
280. PALACHE, C.: Additional notes on pseudobrookite. — Am. Min., **20** (1935), 660 bis 663. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1936, 65.
281. PATTON, H. B.: Dolomit und Calcit von Ouray, Colorado. — Proc. Color. Sci. Soc., 1903, **7**, 105. — Ref. in Z. Krist., **41** (1906), 203.
282. PAULING, L.: The cristal structure of pseudobrookite. — Z. Krist., **73** (1930), 97—112.
283. PEACOCK, M. A.: On sternbergite and friseite. — Am. Min., **27** (1942), 229.
284. PELIKAN, A.: Pseudomorphose von Magnetit und Rutil nach Ilmenit. — Tsch.'s Min. u. petr. Mitt., **21** (1902), 226—229.
285. POGUE, J. E.: Mineralogische Notizen. — Z. Krist., **49** (1911), 225—228.
286. — Mineralogische Mitteilungen. — Z. Krist., **49** (1911), 455—458.
287. POPOFF, B.: Gesetzmäßige Verwachsung des Albits und Mikroklin's aus dem Augitgranit vom Fuße des Berges Tschagwe-Ueiw (20 km s. vom Motowsky Pogost) in Lappland. — Trav. Soc. Imp. Natur. St. Pétersb. **32**, Livr. 1; Compt. rend. d. Séanc. 1901, 54—55. — Ref. in Z. Krist., **37** (1903), 415.

288. POPOFF, B.: Über Rapakivi aus Südrussland. — Trav. Soc. Imp. Natur. St. Pétersb. Sect. Géol. et Mineral. 1903, 31. Deutsches Résumé, S. 175—266. — Ref. in Z. Krist., **41** (1906), 431—432.
289. — Über einige mineralogische Charakterzüge der Rapakivigranite. — Cbl. Min., 1927, 438—440.
290. POSTELMANN, A.: Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **72** (A) (1937), 401—440.
- 290a. PRIOR, G. T.: The Meteorites of Uwet, Kota Kota and Angela: re-determinations of nickel and iron in the Baroti and Wittekrantz meteoric stones. — Min. Mag., **17**, No. 80, 127—134. — Ref. in N. Jb. Min., A, 1926, I, 265—267.
291. QUERCIGH, E.: Sulla diffusione tra cristalli allo stato solido a temperatura ordinaria e sua importanza nella minerogenesi. — Atti. R. Accad. d. sc. fis. e mat. (2.) **16**, No. 7 (1914), 14 S. — Ref. in N. Jb. Min., 1916, I, 8—9.
292. RAMDOHR, P.: Über die Basalte der Blauen Kuppe bei Eschwege und benachbarter Vorkommen und ihren Christobalit. — Cbl. Min., 1920, 33—36.
293. — Eine orientierte Verwachsung von Zinnstein und Quarz. — Cbl. Min., 1923, 200—202.
294. — Die „Gabbros“ des Böllsteiner Gebietes. — Notizblatt d. Vereins f. Erdkunde u. d. hess. geol. Landesanst. Darmstadt, V. Folge, H. 5 (1923), 149 bis 190.
295. — Ein neues Vorkommen von Pseudobrookit. — Notizblatt d. Vereins f. Erdkunde u. d. hess. geol. Landesanst. Darmstadt, V. Folge, H. 5 (1923), 191 bis 193.
296. — Beobachtungen am Chalmersit (CuFe_2S_3). — Metall u. Erz, **22** (1925), 471 bis 474.
297. — Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 . — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **54**, A (1926), 320—379.
298. — Die Eisenerzlager des Oberharzer („Osteröder“) Diabaszuges und ihr Verhalten im Bereich des Brockenkontakts. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **55**, A (1927), 333—392.
299. — Über den Mineralbestand und die Strukturen der Erze des Rammelsberges. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **57**, A (1928), 1013—1068.
300. — Neue mikroskopische Beobachtungen am Cubanit (Chalmersit) und Überlegungen über seine lagerstättenkundliche Stellung. — Z. prakt. Geol., **36** (1928), 169—178.
301. — Neue Beobachtungen über die Verwendbarkeit opaker Erze als „geologische Thermometer“. — Z. prakt. Geol., **39** (1931), 65—73 u. 89—91.
302. — Zinkblende als Einschluß in Basalt. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **64**, A (1931), 681—690.
303. — Nordenskiöldin in einer Zinnerzlagstätte. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **68**, A (1934), 288—297.
304. — Ein Zinnvorkommen im Marmor bei Arandis, Deutsch-Südwestafrika. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **70**, A (1935), 1—48.
305. — Erzmikroskopische Untersuchungen an einigen seltenen oder bisher wenig beachteten Erzmineralien. Teil 2. — Zbl. Min., A, 1937, 289—303.
306. — Antimonreiche Paragenesen von Jakobsbakken bei Sulitelma. — Norsk Geol. Tidsskr., **18** (1938), 275—289.

307. RAMDOHR, P.: Erzmikroskopische Untersuchungen an einigen seltenen oder bisher wenig beachteten Erzmineralien. Teil 3. — Zbl. Min., A, 1938, 129—136.
308. — Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. — S.B. preuß. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1938, Nr. 6.
309. — Wichtige neue Beobachtungen an Magnetit, Hämatit, Ilmenit und Rutil. — Abh. preuß. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., 1939, Nr. 14, 1—14.
310. — Die Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. — Abh. preuß. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., 1940, Nr. 2, 43 S.
311. — Eine Fundstelle von Beryllium-Mineralien im Gebiet der kleinen Spitzkoppe, Südwestafrika, und ihre Paragenesis. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 76, A (1941), 1—35.
312. RAMDOHR, P. und STRUNZ, H.: Isomorphie von Otavit mit Kalkspat. — Zbl. Min., A, 1941, 97—98.
313. RAMDOHR, P.: Zum Zinnkiesproblem. — Abh. preuß. Akad. Wiss., 1944, Math.-nat. Kl., Nr. 4.
- *314. — Die orientierten Verwachsungen von Bleiglanz, Cotunnit und Anglesit der Grube Christian Levin bei Essen-Borbeck. — Abh. deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Math.-nat. Kl., 1945/46, Nr. 4, 31 S.
- *315. — Orientierte Verwachsungen von Bleiglanz mit Cotunnit und Anglesit und Halogenidparagenesen in den Bleierzgängen des Ruhrkarbons. — (Mit einer Diskussionsbemerkung von H. SEIFERT.) — Fortschr. Min., 26 (1947), 105.
316. — Orientierte Aufwachsung von Scheelit auf Wolframit. — Heidelb. Beitr. Min., 1 (1947/48), 105—109.
317. — Über das Vorkommen von Heazlewoodit Ni_3S_2 und über ein neues ihn begleitendes Mineral: Shandit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$. — S.B. deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Math.-nat. Kl., 1949, VI.
- *318. — Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. — Berlin 1950, 826 S.
319. — Mündliche Mitteilung 1950.
320. RAY, L. L.: Quartz pseudomorphs after tridymite from Colorado. — Am. Min., 32 (1947), 643—646.
321. REH, H.: Beitrag zur Kenntnis der Erzgebirgischen Erzlager. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 66, A (1932), 1—86.
322. REINHEIMER, S.: Chalkographische Untersuchungen an Zinnkies. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 49 (1923), 159—184.
323. REPOSSI, E.: Der Andalusit von Musso (Comer See). — Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1910 (5a) 19, 1. sem., 201—295. — Ref. in Z. Krist., 52 (1913), 303—304.
324. REUNING, E.: Diabasgesteine an der Westerwaldbahn Herborn—Driedorf. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 24 (1907), 390—459.
325. RINNE, F.: Ein Meteoreisen mit Oktaeder- und Würfelbau (Tessera-Oktaedrit). — N. Jb. Min., 1910, I, 115—117.
326. — Baueritisierung, ein kristallographischer Abbau dunkler Glimmer. — Ber. Math.-phys. Kl., Ges. Wiss. Leipzig, 63 (1911), 441—445. — Ref. in N. Jb. Min., 1912, I, 26—27.
- *327. — Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Kristallfelder des Steinsalzes und des Sylvins. — Cbl. Min., 1921, 577—580.
328. — Gesetzmäßige Verwachsung von Biotit in Cordieritpseudomorphosen sächsischer Fruchtschiefer. — Cbl. Min., A, 1925, 257—259.

329. RIVA, C.: Die Feldspäte des Granitits von Cala Francese auf der Insel Maddalena (Sardinien) nebst einigen Bemerkungen über Brechungsexponenten von Mikroklin. — *Z. Krist.*, **35** (1902), 361—369.
330. — Die granitoidischen und Ganggesteine Sardinien. — *Atti R. Accad. delle Scienze fis. e mat. di Napoli* 1905 (2), **12**, Nr. 9, 108 S. — Ref. in *Z. Krist.*, **43** (1907), 415—417.
331. ROSATI, A. und STEINMETZ, H.: Über Pseudomorphosen von Polianit nach Manganit und über Polianitzwillinge. — *Z. Krist.*, **53** (1914), 394—396.
332. ROSENBUSCH, H.: Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. — 4. Aufl., I, **2** (1905), S. 38.
- *333. ROYER, L.: Recherches expérimentales sur l'épitaixie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. — *Bull. Soc. fr. Min.*, **51** (1928), 7—159.
- *334. — Nouvelles observations sur l'orientation de cristaux se déposant au contact d'un clivage de mica ou de chlorite. — *C. R.*, **194** (1932), 620.
- *335. — Sur l'orientation des cristaux de Substances organiques se déposant au contact d'un minéral à structure ionique. — *C. R.*, **196** (1933), 282—284.
- *336. — Sur l'orientation de certains cristaux par l'hydrargillite. Particularité dans l'orientation de cristaux se déposant au contact de calcite maclée. — *C. R.*, **196** (1933), 709.
- *337. — Etude expérimentale sur la modification du faciès des cristaux qui prennent naissance dans une solution contenant certaines matières étrangères. — *C. R.*, **198** (1934), 585—587.
- *338. — De l'orientation de chlorure et bromure de plomb par le mica muscovite. — *C. R.*, **200** (1935), 567—569. — Ref. in *N. Jb. Min.*, I, 1936, 42—43.
- *339. — Sur l'orientation de certains halogénures alcalins par la calcite. — *C. R.*, **205** (1937), 1418—1420. — Ref. in *N. Jb. Min.*, I, 1938, 513.
- *340. — *C. R.*, **226** (1948), 95—96.
341. RÜCKERT, R.: Mikroskopisch-mineralogische Untersuchungen an sulfidischen Kupfererzen der Siegerländer Spateisensteingänge. — *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **53**, A (1926), 185—196.
- *342. RÜDIGER, O.: Strukturuntersuchungen an dünnen, orientiert aufgedampften Metallschichten. — *Ann. Phys.* (5), **30** (1937), 505—526.
- *343. SADEBECK, A.: Über die Krystallisation des Markasits und seine regelmäßigen Verwachsungen mit Eisenkies. — *Pogg. Ann., Erg.-Bd.* **8** (1878), 625—664.
344. SAMOJLOFF, J.: Über Cölestinkristalle von einem Vorkommen in Tunis. — *Cbl. Min.*, 1905, 33—35.
345. SCHALLER, W. T.: Über Dumortierit. — *Z. Krist.*, **41** (1906), 19—47.
346. SCHARIZER, R.: Über den Zwillingsbau des Lepidolithes und die regelmäßige Verwachsung verschiedener Glimmerarten von Schüttenhofen. — *Z. Krist.*, **12** (1887), 1—17.
347. SCHEIT, A.: Vom Mesolith des Neubauer Berges bei Böhmisches Leipa. — *Lotos*, 1911, 275—282. — *N. Jb. Min.*, 1913, II, 31—32.
348. — Eine regelmäßige Verwachsung von Thomsonit und Natrolith. — *Tsch.'s Min.-petr. Mitt.*, **31** (1912), 495—500.
349. — Minerale von „Hietels Stück“ bei Birkigt. — *Lotos*, **62** (1914), 238—341. — Ref. in *N. Jb. Min.*, 1916, I, 305.

350. SCHERBINA, A. S.: Die goldreiche Kupferglanz—Bornit-Lagerstätte von Glava in Värmland, Schweden, und ihre geologische Stellung. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **76**, A (1941), 377—458.
351. SCHIEBOLD, E.: Über den Feinbau der Feldspate. — Z. Krist., **73** (1930), 90—95.
352. SCHNEIDERHÖHN, H.: Mineralogische Beobachtungen in den Kupfer-, Blei-, Zink- und Vanadium-Lagerstätten des Otaviberglandes, Südwestafrika. III. — Senckenbergiana, Bd. II, 1 (1920), 1—15. — Ref. in N. Jb. Min., 1920, 279—280.
353. — Entmischungerscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenkunde und Aufbereitung. — Metall u. Erz, **19** (1922), 501—508 und 517—526.
354. — Erzmikroskopische Untersuchungen von Cooperit $Pt(AsS)_2$, Stibiopalladinit Pd_3Sb und einem neuen Nickeleisenerz aus den platinführenden Nickelmagnetkiesgesteinen des Bushvelds, Transvaal. — Cbl. Min., 1929, A, 193—202.
- *355. — Erzmikroskopische und spektrographische Untersuchungen von platinführenden Nickelmagnetkiesgesteinen des Bushveld Igneous Complex (Transvaal). — Chemie d. Erde, **4** (1930), 252—286.
356. — Mineralbestand und Gefüge der Manganerze von Postmasburg, Griqualand-West, Südafrika. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **64**, A (1931), 701—726.
357. SCHNEIDERHÖHN, H. und MORITZ, H.: Die Oxydationszone im platinführenden Sulfidpyroxenit (Merensky-Reef) des Bushvelds in Transvaal. — Zbl. Min., A, 1939, 1—12.
- *358. SCHNEIDERHÖHN, H.: Mineraleinschlüsse in Erzmineralien. — N. Jb. Min., Mh., Abt. A, 1943, 1—22.
359. SCHOEP, A. and STRADIOT, S.: Paraschoepit und epiianthinite, two new uranium minerals from Shinkolobwe (Belgian Congo). — Am. Min., **32** (1947), 344 bis 350.
360. SCHOLTZ, D. L.: The magmatic nickeliferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland. — Trans. Geol. Soc. South Africa, **39** (1937), 81—210. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1938, 493—494.
361. SCHÜRMANN, H. M. E.: Massengesteine aus Ägypten I. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **72**, Abt. A (1937), 441—463.
- *361a. SCHULZ, L. G.: Growth of Alkali Halides onto Single Crystal Substrates. — Phys. Rev. (2), **78** (1950) 638.
362. SCHWANTKE, A.: Die Basalte der Gegend von Homberg an der Ohm, insbesondere der Dolerit des Hohen Berges bei Ofleiden. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **18** (1904), 460—527.
363. — Über den protogenen Augit der Basalte. — S.B. Ges. Beförd. ges. Naturw. Marburg. 1904, 114—122.
364. — Über Verwachsungen von monoklinem Augit mit Olivin. — Ebenda, 1905, 14—17.
365. — Weitere Beobachtungen an dem protogenen basaltischen Augit und über den Bastit. — Ebenda, 1905, 84.
366. — Die Verbreitung des Olivins in Diabasen und Basalten. — Cbl. Min., 1910, 673—684.
367. SCHWARTZ, G. M.: Intergrowths of chalcopyrite and cubanite: experimental proof of the origin of intergrowths and their bearing on the geologic thermometer. — Econ. Geol., **22** (1927), 44—61. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1928, 378—379.

368. SCHWARTZ, G. M.: Experiments bearing on bornite—chalcocite intergrowth. — Econ. Geol., **23** (1928), 381—397. — Ref. in N. Jb. Min. 1929, I, 283—284.
369. — The relations of magnetite and ilmenite in the magnetite deposits of the Duluth gabbro. — Am. Min., **15** (1930), 243—252.
370. — Intergrowths of bornite and chalcopyrite. — Econ. Geol., **26** (1931), 186—201.
371. — Textures due to unmixing of solid solutions. — Econ. Geol., **26** (1931), 739—763.
372. — Significance of bornite—chalcocite microtextures. — Econ. Geol., **34** (1939), 399—418.
- *373. — Progress in the study of exsolution in ore minerals. — Econ. Geol., **37** (1942), 345—364.
- *374. SEELIGER, E.: Pseudohydrothermale Pb—Zn-Erzgänge im Ruhrgebiet und im Gebiet von Velbert—Lintorf. — Arch. f. Lagerstättenforschung, H. 80 (1949).
375. SEIFERT, H.: Geologische Thermometer. — Fortschr. Min., **14** (1930), 167—291.
- *376. — Über Struktur und Aufwachsungen von Salzen des Typus RPF₆. — Fortschr. Min., **15** (1931), 70.
- *377. — Über den Kristallbau von Doppelsalzen mit verschiedenartigem Anion. — Z. Krist., **83** (1932), 274—300.
378. — Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. — Tsch. 's Min. u. petr. Mitt., **45** (1934), 191—208.
- *379a—c — Die anomalen Mischkristalle. — Fortschr. Min.: a) **19** (1935), 103—182; b) **20** (1936), 324—455; c) **22** (1937), 185—488.
- *380. — Über regelmäßige Verwachsungen und anomale Mischkristalle im System KClO₃—KMnO₄ und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. — Z. Krist., **96** (1937), 111—149.
- *381. — Zur Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen von KClO₃ und KMnO₄, II. — Z. Krist., **99** (1938), 16—26.
382. — Bemerkungen über Tarnowitzit und Plumbocalcit. (Ein Beitrag zur Frage des Verwachsungsmechanismus in anomalen Mischkristallen.) — Z. Krist., **100** (1939), 120—127.
- *383. — Über besondere Grenzflächenvorgänge an Kristallen. Mit Diskussionsbemerkung von A. NEUHAUS. — Fortschr. Min., **23** (1939), CLIV.
- *384. — Über die Orientierung von Oxydationsschichten auf Zinkblendekristallen. — Z. Krist., **102** (1940), 183—192.
- *385. — Über gesetzmäßige Verwachsungen einiger Bleisalze. — Zbl. Min., A, 1940, 148—156.
- *386. — Über das anomale Mischsystem Kryolith Na₃AlF₆ — Thenardit Na₂SO₄. — Heidelb. Beitr. Min., **1** (1947/48), 505—514.
387. SHAFRANOVSKY, N. I.: Intergrowth of pyrochlore with zircon of the Ilmen mountains. — Mem. Soc. Russe. Min., **67** (2) (1938), 229—235. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1941, 221.
388. SHIBATA, H.: Graphic Intergrowth of Cordierite and Quartz in Pegmatites from Sasago and Dōsi Province of Kai, Japan. — Jap. Journ. Geol. Geogr., **13** (1936), 205—227.
- *389. SHÔJI, H.: Geometrische Beziehungen unter den Strukturen der Modifikationen einer Substanz. — Z. Krist., **77** (1931), 381—410.
- *390. — Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierungsänderung des Kristallgitters bei Modifikationsänderung einer Substanz. — Z. Krist., **84** (1933), 74—84.

391. SIDORENKO, M.: Beschreibung einiger Mineralien und Gesteine aus den Gips-lagerstätten des Chotinschen Kreises im Gouvernement Bessarabien. — *Mém. Soc. Natur. d. l. Nouvelle-Russie (Odessa)* **27** (1905), 107 S. Russisch. — Ref. in *N. Jb. Min.*, 1907, II, 377—380.
392. SIEGL, W.: Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites. — *Z. Krist.*, **99** (1938), 95—121.
393. SIGMUND, AL.: Anatas in den Niederen Tauern. — *Cbl. Min.*, 1913, 666—667.
- *394. SLOAT and MENZIES: *J. phys. Chem.*, **35** (1931), 230—338.
395. SÖLLNER, J.: Über Rhönit, ein neues ännigmatitähnliches Mineral und über das Vorkommen und die Verbreitung desselben in basaltischen Gesteinen. — *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **24** (1907), 475—547.
396. SOLLY, R. H.: Some new minerals from the Binnenthal, Switzerland. — *Min. Mag.*, **14**, No. 64 (1905), 72—82.
397. — Notes on some Binnenthal minerals (Ilmenite, Seligmannite, Marrite etc.). — *Min. Mag.*, **14** (1906), 184—190.
398. — Über verschiedene Mineralien vom Steinbruch bei Lengenbach und dem Ofenhorn im Binnental. — *Cbl. Min.*, 1908, 52.
399. SPÄNHAUER, Fr.: Die Andalusit- und Disthenvorkommen der Silvretta. — *Schweiz. Min.-petr. Mitt.*, **13** (1933), 323. — Ref. in *Fortschr. Min.*, **21** (1937), 357.
- *400. SPANGENBERG, K. und NEUHAUS, A.: Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sogenannter anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung. — *Chemie d. Erde*, **5** (1930), 437—528.
401. SPENCER, L. J.: Marshit, Miersit und Jodyrit von Broken Hill, New South Wales. — *Z. Krist.*, **35** (1902), 452—467.
402. — Notes on some Bolivian minerals (Jamesonite, Andorite, Cassiterite, Tourmaline etc.). — *Min. Mag.*, **14**, No. 67 (1907), 308—344.
403. — On the Occurrence of Alstonite and Ullmannite (a species new to Britain) in a Baryte — Witherite vein at the New Brancepeth Colliery near Durham. — *Min. Mag.*, **15** (1910), 307.
404. STARK, M.: Die Gesteine Ustica und die Beziehungen derselben zu den Gesteinen der Liparischen Inseln. — *Tsch.'s Min.-petr. Mitt.*, N.F., **23** (1904), 469—532.
405. — Petrographisch-geologische Fragen um Pfraumberg-Haid. — *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **61**, A (1930), 321—402.
406. — Kalksilikatgesteine bei Galzignano in den Euganeen. — *N. Jb. Min., Beil.-Bd.* **71**, A (1936), 342—361.
407. STARRABBA, F. S.: *Publ. inst. geogr. fis. R. Univ. Catania* No. 18 (1922). — Ref. in *Z. Krist.*, **60** (1924), 343.
408. STEINMETZ, H.: Orientierte Einschlüsse in Fluorit. — *Z. Krist.*, **58** (1923), 330 bis 339.
- *409. STRANSKI, I. N.: Zur Theorie der isomorphen Fortwachsung (orientierter Ausscheidung) von Ionenkristallen aufeinander. — *Z. phys. Chem.*, **142**, A (1929), 453—466.
- *410. STRANSKI, I. N. und KULELIEW, K.: Beiträge zur isomorphen Fortwachsung von Ionenkristallen aufeinander. — *Z. phys. Chem.*, A, **142** (1929), 467—475.
- *411. STRANSKI, I. N.: Beitrag zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander und zur Frage der Bildung von GRIMM'schen Mischkristallen. — *Z. phys. Chem. BODENSTEIN-Festband* (1931), 230—238.

- *412. STRANSKI, I. N. und KRASTANOW, L.: Die orientierte Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander vom Standpunkt der Kristallwachstumstheorie. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **74**, A (1938), 305—317.
- *413. STRAUMANIS, W.: Über die Verteilung von Beimengungen in Zinkkristallen. — Z. anorg. Chem., **180** (1929), 1—10.
- *414. STRAUMANIS, M. und BRAKSS, N.: Der Aufbau der Bi—Cd-, Sn—Zn-, Sn—Cd- und Al—Si-Eutektika. — Z. phys. Chem., **38**, B (1937), 140—155.
- 415. STRECKEISEN, A.: Über das Nephelinsyenitmassiv von Ditro (Rumänien). — N. Jb. Min., Beil.-Bd. **64**, A (1931), 615—628.
- 416. STRUNZ, H.: Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardeninit. — Z. Krist., **92** (1935), 402 bis 407.
- *417. — Kristallstruktur und Zwillingsbildung. — Fortschr. Min., **20** (1936), 63.
- 418. — Pulverdiagramme von Amblygonit, Fremontit, Graftonit, Repossit und Karyinit. — Zbl. Min., A, 1939, 248—250.
- 419. — Beitrag zum Pyrolusitproblem. — Naturw., **31** (1943), 89—91.
- *420. — Mineralogische Tabellen. — 2. Aufl., Leipzig 1949.
- *421. STULOW, N. N.: Orientierte Kristallisation von Natriumchlorid. — Zurn. exp. teor. fiz. **9** (1939), 630—633. Russ. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1940, 55—56.
- 422. SUNDIUS, N.: On the triclinic manganiferous pyroxenes. — Am. Min., **16** (1931), 411—429 und 488—518.
- 423. — Über die Mischungslücken zwischen Antophyllit—Gedrit, Cummingtonit—Grünerit und Tremolit—Aktinolith. — Z. Krist., B (Tsch.'s Mitt.), **43** (1933), 422—440.
- 424. v. SUSTSCHINSKY, P.: Mikroskopische Untersuchung einiger Pseudomorphosen. — Z. Krist., **37** (1903), 63—69.
- 425. TACCONI, E.: Notizen über die sardinische Mineralogie. — Rendiconti R. Istituto Lombardo di sc. e lett., 1911 (2). **44**, 986—995. — Ref. in Z. Krist., **54** (1914), 203—204.
- 426. TAYLOR, W. H., DARBYSHIRE, J. A. and STRUNZ, H.: An X-Ray Investigation of the Felspars. — Z. Krist., **87** (1934), 464—498.
- 427. TERTSCH, H.: Über die Lage der Hämatitschuppen im Oligoklas von Tvedestrand. — Tsch.'s Min.-petr. Mitt., **21** (1902), 248—251.
- 428. THIessen, P. A. und SCHÜTZ, H.: Zusammenhänge zwischen dem Feinbau von Kristallflächen und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten. — Z. anorg. u. allg. Chem., **233** (1937), 35—40. — Ref. in N. Jb. Min., I, 1937, 575—576.
- 429. THILO, E.: Chemische Untersuchungen von Silikaten. IX. Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen. — Z. Krist., **101** (1939), 345—350.
- 430. THUGUTT, St. J.: Zur Chemie des Cancrinit. — N. Jb. Min., 1911, I, 25—47.
- 431. TOKODY, L.: Über den Kupferkies, Bournonit und Fahlerz von Felsőbánya. — Zbl. Min., A, 1941, 166—174.
- 432. TRÖGER, W. E.: Über Theralith und Monchiquit. — Zbl. Min., A, 1939, 80—94.
- 433. TSCHIRWINSKY, W.: Über merkwürdige Kerben der Quarzkristalle von Kazbek. — Rozprawy Ces. Ak. XXXI, Kl. II, Nr. 38. — Ref. in N. Jb. Min., A, 1927, I, 190.
- 434. UHLEMANN, A.: Die Pikrite des sächsischen Vogtlandes. — Tsch.'s Min. u. petr. Mitt., **28** (1909), 436—449.

435. UNGEMACH, H.: Contribution à la Minéralogie de Madagascar. — Bull. soc. fr. min., **39** (1916), 25.
- *436. — Sur la Syntaxie et la Polytypie. — Z. Krist., **91** (1935), 1—22.
437. — Sur certains minéraux sulfatés du Chili. — Bull. soc. fr. min., **58** (1935), 165—190.
- 437a. UYTENBOGAERDT, W.: Briefliche Mitteilung und: Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. — Princeton University Press 1951.
438. VAN VALKENBURG, jr., A. and BUIE, B. F.: Octahedral cristobalite with quartz paramorphs from Ellora Caves, Hyderabad State, India. — Am. Min., **30** (1945), 526—535.
439. VENDL, A.: Über einige gesteinsbildende Mineralien aus den Südkarpathen. — Cbl. Min., 1924, 1—10.
440. — Über die Pyroxenandesite des Cserhátgebirges (Ungarn). — Z. Krist., B (TSCH.'s Mitt.), **42** (1932), 491.
- *441. VERNADSKY, W.: Über die kristallinische Energie. I. Über die Kristallisation einer Substanz in Gegenwart eines fertigen Kristalls eines anderen Körpers. — II. Über die gleichzeitige Kristallisation zweier sich nicht mischender Körper. — Bull. Acad. sc. St. Petersburg, 1908, I: 215—229; II: 945—956. Russisch. — Ref. in N. Jb. Min., 1910, I, 161—163.
442. DE VILLIERS, J. E.: Gamagarite, a new vanadium mineral from the Postmasburg manganese deposits. — Am. Min., **28** (1943), 329—335.
443. VIOLA, C.: Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia. — Rendic. R. Acad. d. Lincei. Cl. sc. fis. mat. e nat., **17** (1908), 437—445.
444. — Sull'associazione del rutilo con l'ematite. — Ebenda, 554—565.
445. — Über die Verwachsung von Rutil und Eisenglanz. — Z. Krist., **46** (1909), 326—344.
446. VOGT, J. H. L.: Weitere Untersuchungen über die Ausscheidungen von Titan-eisenerzen in basischen Eruptivgesteinen. — Z. prakt. Geol., **8** (1900), 233 bis 242.
447. WADA, T.: Mineralogische Notizen. — Beitr. z. Mineralogie von Japan, 1905, 1, 16—21. — Ref. in Z. Krist., **43** (1907), 624—625.
448. WAHL, W.: Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und der Feldspatgruppe und über die Perthitstrukturen. — Översigt af Finska Vetenskaps. — Societets Föhr. **50** (1908), Nr. 2, 1—24. — Ref. in Z. Krist., **49** (1911), 303.
449. WAHLSTROM, E. E.: Octahedral parting on galena from Boulder County, Colorado. — Am. Min., **22** (1937), 906—911.
- *450. WALLERANT, F.: Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes. — Bull. soc. fr. min., **25** (1902), 180—222.
- *451. — Sur le polymorphisme des nitrates. — C. R., **137** (1903), 805—807. — Ref. in N. Jb. Min., 1905, I, 12.
452. WARREN, CH. H.: The Ilmenite Rocks near St. Urbain, Quebec; A New Occurrence of Rutile and Sapphirine. — Am. J. Sc. (4) **183** (1912), 270.
453. WETZEL, W.: Über Schaumspat. — N. Jb. Min., 1910, II, 63—79.
454. WEISS, K.: Der Staurolith in den Alpen. — Zeitschr. d. Ferdinandeums f. Tirol u. Vorarlberg, Innsbruck 1901, **45**, 3. F., 129—171. — Ref. in Z. Krist., **38** (1904), 200—201.
455. WEYBERG, Z.: Regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen. — Cbl. Min., 1908, 523—525.

456. WIEGEL, H.: Die Verwitterungserscheinungen des basaltischen Olivins, insbesondere das rote Mineral und einige Verwachsungen von rhombischem mit monoklinem Augit. — Cbl. Min., 1907, 372—382.
 - *457. WILLEMS, J.: Orientierte Aufwachsung von Kristallen organischer Verbindungen auf anorganischen Wirtskristallen. — Fortschr. Min., 26 (1947), 126—130.
 - *457 a. — Über orientierte Verwachsungen von Kristallen organischer Verbindungen, 9. Mitt. Über orientierte Verwachsungen von räumlichen organischen Molekeln. — Naturw. 36 (1949), 373. — (Vgl. auch NEUHAUS: Naturw. 37 (1950), 375 und 376.)
 458. WINCHELL, A. N.: Further studies of the lepidolite system. — Am. Min., 27 (1942), 114—130.
 459. WOLFF, J. E. und PALACHE, CH.: Über den Apatit von Minot, Maine. — Z. Krist., 36 (1902), 438—448.
 460. WRETBLAD, P. E.: Die Allemontite und das System As—Sb. — Geol. För. Förh., 63 (1941), 19—48.
 - *461. WULFF, G.: Über die Kristallisation des Kaliumjodids auf dem Glimmer. — Z. Krist., 45 (1908), 335—345.
 462. WURM, CLEMENTINE: Die Mineralien in den Einschlüssen des Basaltes vom Finkenberg bei Beuel. — Cbl. Min., 1921, 581—590.
 - *463. WYROUBOFF, G.: Recherches sur le polymorphisme et la pseudosymétrie. — Bull. soc. fr. min., 29 (1906), 335—354.
 - *464. — Quelques remarques sur un Mémoire de M. BARKER. — Bull. soc. fr. min., 29 (1906), 354—358. — Ref. in N. Jb. Min., 1908, II, 3—5.
 465. YOUNG, A.: Die Gesteine der ecuatorianischen Ost-Cordilliere: Der Cotopaxi und die umgebenden Vulkanberge Pasochoa, Rumiñahui, Sincholagua und Quilindaña. — Inaug.-Diss., Berlin 1902. — Ref. in Z. Krist., 40 (1905), 522 bis 524.
 466. YOUNG, J.: On the orientation of kamacite in meteoric iron. — Min. Mag., 22 (1930), 382—385.
 467. ZACHARIASEN, W. H.: Die feinbauliche Relation zwischen Eudidymit und Epididymit. — Norsk. geol. Tidsskr., 10 (1929), 449—453.
 468. ZALINSKI, E. R.: Untersuchungen über Thuringit und Chamosit aus Thüringen und Umgebung. — N. Jb. Min., Beil.-Bd. 19 (1904), 40—84.
 469. ZEMIATČENSKIJ, P.: Der farblose Chlorit vom Flusse Aj in der Umgegend von Zlatovst. — Z. Krist., 35 (1902), 357—360.
 470. ZIMÁNYI, K.: Notiz über die regelmäßige Verwachsung des Bleiglanzes mit dem Fahlerz vom Botes-Berge. — Z. Krist., 38 (1904), 495.
 471. — Über den grünen Apatit von Malmberget in Schweden. — Z. Krist., 39 (1904), 503—519.
 472. ZIMMER, E.: Beiträge zur Kenntnis der Edlen Quarzformation Freibergs mit besonderer Berücksichtigung der Silberträger. — Z. Krist., B (Min.-petr. Mitt.), 47 (1936), 328—370.
 473. ZIRKEL, F.: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn. — Cbl. Min., 1908, 417—424.
-

Register

Ägirin — Cancrinit	348	Arsenkies — Bleiglanz	323
„ — Lorenzenit	341	„ — Fahlerz	315
„ — Sodalith	342	„ — Löllingit	323
Änigmatit — Arfvedsonit	343	„ — Magnetkies	316
Aikinit — Covellin	321	„ — Pyrit	323
„ — Emplektit	321	„ — Safflorit	324
Alabandin — Magnetkies	317	Arsenolith — Arsen	307
Albit — Hornblende	347	Astrophyllit — Lepidomelan	345
Albit — Skapolith	348	AuCu — Gold	306
Allargentum — Animikit	307	Augit — Antigorit	342
„ — Dyskrasit	307	„ — Biotit	342
Allemontit I	307	„ — Feldspat	347
Allemontit III	307	„ — Hornblende	341
Altait — Bleiglanz	318	„ — Ilmenit	341
„ — Nagyagit	308	„ — Melilith	343
„ — ?	320	„ — Nephelin	342
Ampangabeit — Columbit	333	„ — Olivin	338
Anatas — Pseudobrookit	332	„ — Wollastonit	341
„ — Rutil	332	Auripigment — Realgar	324
Andalusit — Disthen	338	Autunit — Torbernit	338
„ — Sillimanit	339	Aventurinfeldspat	346
Andesin — Sapphirin	346	Axinit — Skapolith	340
Anglesit — Bleiglanz	319	Bäckströmit — Pyrochroit	333
„ — Schwerspat	336	Barytocalcit — Kalkspat	335
Animikit — Allargentum	307	„ — Schwerspat	335
„ — Dyskrasit	306	Bastit	342
Anthophyllit — Enstatit	343	Bastnäsit — Synchisit	336
Antigorit — Augit	342	„ — Tysonit	335
„ — Olivin	338	Bauerit	344
„ — ? Periklas	326	Baumhauerit — Rathit	321
„ — Talk	343	„ — Sartorit	321
Antimon — Bleiglanz	317	Berthierit — Antimonglanz	320
„ — „Silberkies“	307	Beryll — Feldspat	346
„ — Stibarsen	307	Berzelianit — Klockmannit	310
Antimonglanz — Berthierit	320	Betafit — Magnetit	330
„ — Boulangerit	320	Biotit — Augit	342
„ — Pyrargyrit	320	„ — Fayalit	338
Antiperthit	347	„ — Graftonit	337
Apatit — Muscovit	344	„ — Hornblende	342
„ — Orthoklas	346	„ — Kalkspat	344
Apatit — ?	337	„ — Kieselsäurehydrat	344
Apophyllit — Kalkspat	343	„ — Melilith	345
„ — Stilbit	343	Bitvyt — Kalkspat	334
Aragonit — Cerrussit	335	Bixbyit — Topas	339
„ — Gips	336	„ — α -Vredenburgit	328
„ — Kalkspat	335	Bleiglanz — Altait	318
Arfvedsonit — Änigmatit	343	„ — Anglesit	319
Arsen — Arsenolith	307	„ — Antimon	317
„ — Stibarsen	307	„ — Arsenkies	323
		„ — Bournonit	318

Bleiglanz — Caracolit	320	Cancrinit — Magnetit	348
„ — Cotunnit	319	„ — Natrolith	348
„ — Covellin	318	„ — Nephelin	346
„ — Fahlerz	315	„ — Nosean	348
„ — Galenobismutit	321	Caracolit — Bleiglanz	320
„ — Geokronit	321	Carbonat-Hydroxylapatit — Brus-	
„ — Hochschapbachit	318	hit	338
„ — Hochsilberglanz	318	Carnallit — Hämatit	325
„ — Jamesonit	321	Cerussit — Aragonit	335
„ — Kupferglanz	317	„ — Kalkspat	334
„ — Kupferkies	313	„ — Phosgenit	336
„ — Laurionit	319	Chalkopyrrhotin — Kupferkies	314
„ — Magnetkies	316	„ — Pentlandit	311
„ — Markasit	319	Chloanthit — Bravoit (einschl.	
„ — Millerit	317	Vaesit)	324
„ — Phosgenit	319	Chloanthit — Gersdorffit	324
„ — Polybasit	318	Chlorargyrit — Jodargyrit	324
„ — Pyrrargyrit	318	Chlorit — Cordierit	341
„ — Pyrit	322	„ — Dolomit	334
„ — Pyromorphit	338	„ — Phlogopit	346
„ — Tetradymit	317	„ — Rutil	346
„ — Ullmannit	323	Chloritgruppe — Magnetit	328
„ — Wismut	317	Chromit — Rutil	327
„ — Wismutglanz	318	Chrysotil — Brucit	343
„ — Zinkblende	318	Cliftonit	307
Blomstrandin — Euxenit	333	Cölestin — Gips	337
Boleit — Cumengeit	325	„ — Schwerspat	336
„ — Pseudoboleit	325	Cohenit — Troilit	307
Bornit — Covellin	311	Columbit — Ampangabeit	333
„ — Hämatit	311	„ — Euxenit	333
„ — Kupferglanz	311	„ — Samarskit	333
„ — Kupferkies	311	Cooperit — Platin	306
„ — Magnetit	326	Coquimbait — Paracoquimbait	336
„ — Melonit	310	Cordierit — Chlorit	341
„ — Nagyagit	310	„ — Glimmer	341
„ — Neodigenit	309	„ — Quarz	330
„ — Tetradymit	310	Cotunnit — Bleiglanz	319
Boulangerit — Antimonglanz	320	Covellin — Aikinit	321
„ — Falkmanit	321	„ — Bleiglanz	318
„ — Geokronit	321	„ — Bornit	311
„ — Jamesonit	321	„ — Cuprit	326
Bournonit — Bleiglanz	318	„ — Kupferglanz	308
„ — Kupferkies	314	„ — Kupferkies	313
„ — Zinkblende	312	„ — Markasit	320
Braggit — Platin	306	„ — Neodigenit	309
Braunit — Pyrolusit	331	„ — Pyrit	320
„ — Sitaparit	328	„ — Zinkblende	312
Bravoit — Chloanthit	324	Cronstedtit — Tscheffkinit	340
„ — Linneit	322	Cubanit — Kupfer	305
Bronzit — Olivin	342	„ — Kupferkies	313
„ — Serpentin	342	„ — Magnetkies	317
Brookit — Muscovit	344	„ — Pentlandit	311
„ — Rutil	332	„ — Zinkblende	312
Brucit — Chrysotil	343	CuJ — Cuprit	326
„ — Pyroaurit	336	Cumengeit — Boleit	325
Brushit — Carbonat-Hydroxyl-		„ — Pseudoboleit	325
apatit	338	Cuprit — Covellin	326
Cancrinit — Ägirin	348	„ — CuJ (Marshit)	326
„ — Hämatit	348	„ — Kupfer	305

Danburit — ?	348	Flußspat — Eisenspat	325
Diamant — Graphit	307	„ — Kupferkies	324
Diaspor — Korund	328	„ — Markasit	325
„ — Sitaparit	328	„ — Pyrit	324
Diopsid — Rhodonit	341	„ — Quarz	325
„ — Serendibit	341	„ — Scheelit	325
„ — Talk	341	„ — Wismutglanz	324
„ — Turmalin	341	Franklinit — Hetärolith	327
Disthen — Andalusit	338	Friseit	317
„ — Graphit	339		
„ — Staurolith	339	Galenobismutit — Bleiglanz	321
„ — Turmalin	339	Geikielithgruppe — Spinellgruppe	327
Dolomit — Chlorit	334	Geokronit — Bleiglanz	321
„ — Hornblende	334	„ — Boulangerit	321
„ — Kalkspat	334	Gersdorffit — Chloanthit	324
Dumortierit — Orthoklas	346	„ — Pyrit	322
„ — Turmalin	341	Gips — Aragonit	336
Dyskrasit — Allargentum	307	„ — Cölestin	337
„ — Animikit	306	Glaukophan — Epidot	340
„ — Neodigenit	308	Glimmer — Cordierit	341
„ — Silber	306	„ — Feldspat	347
		„ — Goethit	344
Eisenspat — Flußspat	325	„ — Graphit	343
„ — Hämatit	333	„ — Hämatit	343
„ — Nordenskiöldin	336	„ — Ilmenit	344
Emplektit — Aikinit	321	„ — Magnetit	343
„ — Wismutglanz	320	„ — Rutil	344
Enargit — Kupferglanz	315	„ — Spinell	343
„ — Luzonit	315	„ — Turmalin	345
„ — Zinkblende	315	Goethit — Glimmer	344
Enstatit — Antophyllit	343	„ — Ilvait	340
Epididymit — Eudidymit	343	Gold — AuCu	306
Epidot — Glaukophan	340	Graftonit — Biotit	337
„ — Orthit	340	„ — Triphylin	337
„ — Zoisit	340	Granat — Kalkspat	339
Epianthinit — Ianthinit	333	„ — Muscovit	345
Eudidymit — Epididymit	343	„ — Rutil	339
Euxenit — Blomstrandin	333	„ — Topas	339
„ — Columbit	333	„ — ?	340
		Grandidierit — ?	340
Fahlerz — Arsenkies	315	Graphit — Diamant	307
„ — Bleiglanz	315	„ — Disthen	339
„ — Gudmundit	315	„ — Glimmer	343
„ — Kupferkies	313	Gudmundit — Fahlerz	315
„ — Pyrit	315	Gyrolith — Kalkspat	346
„ — Wismutglanz	315		
„ — Zinkblende	312	Hämatit — Bornit	311
„ — Zinnkies	314	„ — Cancrinit	348
Falkmanit — Boulangerit	321	„ — Carnallit	325
Famatinit — Enargit	315	„ — Eisenspat	333
Fayalit — Biotit	338	„ — Feldspat	346
Feldspat — Augit	347	„ — Glimmer	343
„ — Beryll	346	„ — Ilmenit	329
„ — Glimmer	347	„ — Kalkspat	333
„ — Hämatit	346	„ — Korund	328
„ — Nephelin	346	„ — Manganosit	326
„ — Quarz	346	„ — Quarz	329
„ — Turmalin	346	„ — Pseudobrookit	329
		„ — Rutil	329

Hämatit — Sodalith	348	Jakobsit — Hausmannit	327
„ — Sylvit	324	Jamesonit — Bleiglanz	321
„ — Wolframit	337	„ — Boulangerit	321
„ — Zinnstein	329	Jodargyrit — Chlorargyrit	324
Harrisit	317	„ — Miersit	324
Hatchettolith — Samarskit	333	Kämmererit — Hornblende	343
Hausmannit — Jakobsit	327	Kalkspat — Apophyllit	343
„ — Zinkit	326	„ — Aragonit	335
Heazlewoodit — Millerit	310	„ — Barytocalcit	335
„ — Pentlandit	310	„ — Biotit	344
„ — Shandit	310	„ — Bityit	334
Hetärolith — Franklinit	327	„ — Cerussit	334
Hilgardit — Parahilgardit	336	„ — Dolomit	334
Hochcrystalit — Hochtridymit	331	„ — Granat	339
„ — Quarz	331	„ — Gyrolith	346
Hochkupferglanz — Kupferglanz	308	„ — Hämatit	333
Hochschapbachit — Bleiglanz	318	„ — Nordenskiöldin	334
„ — Schapbachit	320	„ — Quarz	333
Hochsilberglanz — Bleiglanz	318	Kalkspatreihe	334
„ — Kupferkies	310	Kamazit — Schreibersit	306
„ — Polybasit	310	„ — Taenit	306
„ — Pyrargyrit	321	„ — Troilit	307
„ — Silberglanz	310	Kaolinit — Muscovit	345
Hochtridymit — Hochcrystalit	331	Katapleit — Zirkon	341
Hornblende — Albit	347	Kieselhydrat — Biotit	344
„ — Augit	341	KJO ₄ — Wulfenit	337
„ — Biotit	342	Klinoamphibol — Orthoamphibol	343
„ — Dolomit	334	Klinohumit — Humit	338
„ — Kämmererit	343	„ — Olivin	338
„ — Magnetit	328	Klinopyroxen — Orthopyroxen	342
„ — Orthopyroxen	342	Klinozoisit — Zoisit	340
„ — Phlogopit	342	Klockmannit — Berzelianit	310
„ — Prehnit	342	„ — Umangit	310
„ — Rhönit	342	Kobaltglanz — Kupferkies	322
„ — Serpentin	342	„ — Pyrit	323
Humit — Klinohumit	338	„ — Skutterudit	323
Hutchinsonit — Rathit	321	Korund — Diaspor	328
„ — Sartorit	321	„ — Hämatit	328
Hypersthen — Ilmenit	342	„ — Ilmenit	329
„ — Magnetit	342	„ — Rutil	328
Ianthinit — Epianthinit	333	Korundgruppe — Spinellgruppe	327
Ilmenit — Augit	341	Kupfer — Cubanit	305
„ — Glimmer	344	„ — Cuprit	305
„ — Hypersthen	342	„ — Marshit	305
„ — Korund	329	Kupferglanz — Bleiglanz	317
„ — Hämatit	329	„ — Bornit	311
„ — Mossit	331	„ — Covellin	308
„ — Olivin	338	„ — Enargit	315
„ — Perowskit	330	„ — Hochkupferglanz	308
„ — Plagioklas	346	„ — Kupferkies	313
„ — Rutil	330	„ — Neodigenit	309
„ — Sodalith	348	„ — Polydymit	322
„ — Staurolith	339	„ — Sychnodymit	322
„ — Tantalit	332	Kupferglanz — ?	308
Ilmenorutil — Zinnstein	331	Kupferkies — Bleiglanz	313
Ilvait — Goethit	340	„ — Bornit	311
Iridium — Platin	306	„ — Bournonit	314
Iridosmium — Platin	306	„ — Chalkopyrrhotin	314

Kupferkies — Covellin	313	Manganit — Pyrolusit	333
„ — Cubanit	313	Manganosit — Hämatit	326
„ — Fahlerz	313	„ — Periklas	326
„ — Flußspat	324	„ — Zinkit	326
„ — Hochsilberglanz	310	Markasit — Bleiglanz	319
„ — Kobaltglanz	322	„ — Covellin	320
„ — Kupferglanz	313	„ — Flußspat	325
„ — Labradorit	346	„ — Kupferkies	314
„ — Linneit	314	„ — Magnetkies	315
„ — Magnetit	314	„ — Prousttit	321
„ — Magnetkies	315	„ — Pyrit	323
„ — Markasit	314	„ — Zinkblende	323
„ — Neodigenit	309	Marshit — Cuprit	326
„ — Pentlandit	311	„ — Kupfer	305
„ — Polybasit	320	Maucherit — Rotnickelkies	316
„ — Pyrit	314	Melanophlogit	331
„ — Vallerit	314	Melilith — Augit	343
„ — Zinkblende	313	„ — Biotit	345
„ — Zinnkies	314	Melonit — Bornit	310
Labradorit — Kupferkies	346	„ — Neodigenit	308
Lamprophyllit — Mosandrit	340	Mesolith — Natrolith	348
Laurionit — Bleiglanz	319	Miersit — Jodargyrit	324
„ — Paralaurionit	325	Mikroklin — Plagioklas	347
Lepidomelan — Astrophyllit	345	Millerit — Bleiglanz	317
Leveriërit	345	„ — Heazlewoodit	310
Linneit — Bravoit	322	„ — Linneitgruppe	322
„ — Kupferkies	314	„ — Zinkblende	316
Linneitgruppe — Millerit	322	Monazit — Xenotim	337
Löllingit — Arsenkies	323	Mosandrit — Lamprophyllit	340
„ — Safflorit	323	Mossit — Ilmenit	331
Lorenzenit — Ägirin	341	„ — Zinnstein	331
Luzonit — Enargit	315	Muscovit — Apatit	344
Magnetit — Betafit	330	„ — Brookit	344
„ — Bornit	326	„ — Granat	345
„ — Cancrinit	348	„ — Kaolinit	345
„ — Chlorit	328	„ — Quarz	344
„ — Glimmer	343	„ — Staurolith	344
„ — Hornblende	328	„ — Zirkon	345
„ — Hypersthen	342	Nagyagit — Altit	308
„ — Kupferkies	314	„ — Bornit	310
„ — Magnetkies	316	„ — Petzit	308
„ — Olivin	338	„ — Pyrit	322
„ — Pseudobrookit	327	„ — Sylvanit	308
„ — Pyrit	322	„ — ?	308
„ — Rutil	327	Natrolith — Cancrinit	348
„ — ?	328	„ — Mesolith	348
Magnetkies — Alabandin	317	„ — Thomsonit	348
„ — Arsenkies	316	Neodigenit — Bornit	309
„ — Bleiglanz	316	„ — Covellin	309
„ — Cubanit	317	„ — Dyskrasit	308
„ — Kupferkies	315	„ — Kupferglanz	309
„ — Magnetit	316	„ — Kupferkies	309
„ — Markasit	316	„ — Melonit	308
„ — Pentlandit	315	„ — Stromeyerit	309
„ — Pyrit	316	„ — Tetradymit	309
„ — Zinkblende	312	„ — Wittichenit	309
„ — „Zwischenprodukt“	316	Nephelin — Augit	342
„Magnetkies“	315	„ — Cancrinit	346

Nephelin — Feldspat	346	Plumbocalcit	334
„ — Olivin	338	„ — Tarnowitzit	335
Nordenskiöldin — Eisenspat	336	Polybasit — Bleiglanz	318
„ — Kalkspat	334	„ — Hochsilberglanz	310
„ — Zinnstein	336	„ — Kupferkies	320
Nosean — Cancrinit	348	„ — Stephanit	321
		„ — ?	321
Olivin — Antigorit	338	Polydymit — Kupferglanz	322
„ — Augit	338	Prehnit — Hornblende	342
„ — Bronzit	342	Proustit — Markasit	321
„ — Ilmenit	338	„ — Pyrrargyrit	322
„ — Klinohumit	338	„ — Rathit	321
„ — Magnetit	338	Pseudoboleit — Boleit	325
„ — Nephelin	338	„ — Cumengeit	325
„ — ?	338	Pseudobrookit — Anatas	332
Onofrit — Zinnober	312	„ — Hämatit	329
Ornithit	338	„ — Magnetit	327
Orthit — Epidot	340	„ — Rutil	332
„ — Törnebohmit	340	Pyrrargyrit — Antimonglanz	320
Orthoamphibol — Klinoamphibol	343	„ — Bleiglanz	318
Orthoklas — Apatit	346	„ — Hochsilberglanz	321
„ — Dumortierit	346	„ — Proustit	322
„ — Plagioklas	347	Pyrit — Arsenkies	323
Orthopyroxen — Hornblende	342	„ — Bleiglanz	322
„ — Klinopyroxen	342	„ — Covellin	320
Osmiridium — Platin	306	„ — Fahlerz	315
		„ — Flußspat	324
Pachnolith — Thomsenolith	325	„ — Gersdorffit	322
Paracoquimbit — Coquimbit	336	„ — Cobaltglanz	323
Parahilgardit — Hilgardit	336	„ — Kupferkies	314
Paralaurionit - Laurionit	325	„ — Magnetit	322
Parisit — Synchisit	336	„ — Magnetkies	316
Pektolith — Wollastonit	341	„ — Markasit	323
Pentlandit — Chlapyrrhotin	311	„ — Nagyagit	322
„ — Cubanit	311	„ — Sternbergit	317
„ — Heazlewoodit	310	„ — Zinkblende	312
„ — Kupferkies	311	Pyroaurit — Brucit	336
„ — Magnetkies	315	„ — Sjörgrenit	336
„ — Vallerit	311	Pyrochlor — Zirkon	340
Periklas — Antigorit	326	Pyrochroit — Bäckströmit	333
„ — Manganosit	326	Pyrolusit — Braunit	331
Perowskit — Ilmenit	330	„ — Manganit	333
Perthit	347	Pyromorphit — Bleiglanz	338
Petzit — Nagyagit	308	Pyroxmangit — Rhodonit	341
Phlogopit — Chlorit	346		
„ — Hornblende	342	Quarz — Cordierit	330
Phosgenit — Bleiglanz	319	„ — Feldspat	346
„ — Cerussit	336	„ — Flußspat	325
Plagioklas — Ilmenit	346	„ — Hämatit	329
„ — Mikroklin	347	„ — Hochochristobalit	331
„ — Orthoklas	347	„ — Kalkspat	333
„ — Rutil	346	„ — Muscovit	344
Platin — Braggit	306	„ — Rutil	330
„ — Cooperit	306	„ — Tridymit	331
„ — Iridium	306	„ — Zinkblende	330
„ — Iridosmium	306	„ — Zinnstein	331
„ — Osmiridium	306		
„ — Sperryolith	306	Rathit — Baumhauerit	321
„ — ?	306	„ — Hutchinsonit	321
		„ — Proustit	321

Realgar — Auripigment	324	Spinell — Glimmer	343
Rhodonit — Diopsid	341	Spinellgruppe	326
„ — Pyroxmangit	341	„ — Geikielithgruppe	327
Rhönit — Hornblende	342	„ — Korundgruppe	327
Rickardit — Weissit	307	Staurolith — Disthen	339
Rotnickelkies — Maucherit	316	„ — Ilmenit	339
„ — ?	316	„ — Muscovit	344
Rutil — Anatas	332	Steinsalz — Sylvin	324
„ — Brookit	332	Stephanit — Polybasit	321
„ — Chlorit	346	Sternbergit — Pyrit	317
„ — Chromit	327	Stibarsen — Antimon	307
„ — Glimmer	344	„ — Arsen	307
„ — Granat	339	Stilbit — Apophyllit	343
„ — Hämatit	329	Stromeyerit — Neodigenit	309
„ — Ilmenit	330	Strüverit — Zinnstein	331
„ — Korund	328	Sychnodymit — Kupferglanz	322
„ — Magnetit	327	Sylvanit — Nagyagit	308
„ — Plagioklas	346	Sylvin — Hämatit	324
„ — Pseudobrookit	332	„ — Steinsalz	324
„ — Quarz	330	Synchisit — Bastnäsit	336
		„ — Parisit	336
Safflorit — Arsenkies	324	Taenit — Kamazit	306
„ — Löllingit	323	Talk — Antigorit	343
Samarskit — Columbit	333	„ — Diopsid	341
„ — Hatchettolith	333	Tantalit — Ilmenit	332
Sapphirin — Andesin	346	„ — Zinnstein	331
Sartorit — Baumhauerit	321	„ — ?	332
„ — Hutchinsonit	321	Tapiolit — Zinnstein	331
Schapbachit — Hochschapbachit	320	Tarnowitzit	335
Scheelit — Flußspat	325	„ — Plumbocalcit	335
„ — Wolframit	337	Tellurobismutit — Tetradymit	308
Schreibersit — Kamazit	306	Tetradymit — Bleiglanz	317
Schriftgranit	346	„ — Bornit	310
Schwerspat — Anglesit	336	„ — Neodigenit	309
„ — Barytocalcit	335	„ — Tellurobismutit	308
„ — Cölestin	336	„ — Wismutglanz	308
„ — Witherit	335	Thomsenolith — Pachnolith	325
Serendibit — Diopsid	341	Thomsonit — Natrolith	348
Serpentin — Bronzit	342	Törnebohmit — Orthit	340
„ — Hornblende	342	Topas — Bixbyit	339
Shandit — Heazlewoodit	310	„ — Granat	339
„ — Zinkblende	310	Torbernit — Autunit	338
Silber — Allargentum	307	Tridymit — Quarz	331
„ — Dyskrasit	306	Triphylin — Graftonit	337
„ — Wolfsbergit	320	Triplit — ? Phosphat	337
Silberglanz — Hochsilberglanz	310	Troilit — Cohenit	307
„Silberkies“ — Antimon	307	„ — Kamazit	307
Sillimanit — Andalusit	339	Tscheffkinit — Cronstedtit	340
Sitaparit — Braunit	328	Turmalin — Diopsid	341
„ — Diaspor	328	„ — Disthen	339
Sjögrenit — Pyroaurit	336	„ — Dumortierit	341
Skapolith — Albit	348	„ — Feldspat	346
„ — Axinit	340	„ — Glimmer	345
Skutterudit — Kobaltglanz	323	Tychit — Vanthoffit	335
Sodalith — Ägirin	342	Tysonit — Bastnäsit	335
„ — Hämatit	348		
„ — Ilmenit	348		
Sonnenstein	346	Ullmannit — Bleiglanz	323
Sperryolith — Platin	306	Umangit — Klockmannit	310

Vaesit — Chloanthit	324	Zinkblende — Fahlerz	312
Vallerit — Kupferkies	314	„ — Kupferkies	313
„ — Pentlandit	311	„ — Magnetkies	312
Vanthoffit — Tychit	335	„ — Markasit	323
α — Vredenburgit — Bixbyit	328	„ — Millerit	316
β — Vredenburgit	327	„ — Pyrit	312
		„ — Quarz	330
Weissit — Rickardit	307	„ — Shandit	310
Wismut — Bleiglanz	317	„ — Wurtzit	312
Wismutglanz — Bleiglanz	318	„ — Zinnkies	311
„ — Emplektit	320	Zinkit — Hausmannit	326
„ — Fahlerz	315	„ — Manganosit	326
„ — Flußspat	324	Zinkvredenburgit	327
„ — Tetradymit	308	Zinnkies — Fahlerz	314
Witherit — Schwerspat	335	„ — Kupferkies	314
Wittichenit — Neodigenit	309	„ — Zinkblende	311
Wolframit — Hämatit	337	Zinnkiesverwandte	314
„ — Scheelit	337	Zinnober — Onofrit	312
Wolfsbergit — Silber	320	Zinnstein — Hämatit	329
Wollastonit — Augit	341	„ — Nordenskiöldin	336
„ — Pektolith	341	„ — Quarz	331
Wulfenit — KJO_4	337	„ — Tantalit	331
Wurtzit — Zinkblende	312	„ — Tapiolit (Mossit, Strü-	
		verit, Ilmenorutil)	331
Xenotim — Monazit	337	„ — ?	331
„ — Zirkon	340	Zirkon — Katapleit	341
		„ — Muscovit	345
Zinkblende — Bleiglanz	318	„ — Pyrochlor	340
„ — Bournonit	312	„ — Xenotim	340
„ — Covellin	312	„ — ?	340
„ — Cubanit	312	Zoisit — Epidot	340
„ — Enargit	315	„ — Klinozoisit	340

Bei der Redaktion eingegangen Oktober 1950.

Tagungsberichte

Bericht über die Diskusstagung der „Sektion für Kristallkunde“ der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Frankfurt a. M.

Am 1. und 2. Mai 1951 fand in Frankfurt eine von Herrn O'DANIEL vorbereitete und durchgeführte Diskussions-Tagung der

Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

statt, auf der versucht werden sollte, in 8 Vorträgen den derzeitigen Stand allgemein kristallographischer Forschung auf den Gebieten der Kristallgeometrie, Kristallphysik und Kristallchemie aufzuzeigen und durch sie und die sich hieran anschließenden Diskussionen einen Hinweis für den Weg künftiger Forschungen zu gewinnen. Nicht zuletzt sollte versucht werden, einen engen Kontakt unter den Physikern, Physikochemikern, Chemikern und Mineralogen herzustellen, die sich in ihren Arbeiten mit der Geometrie, Physik und Chemie des kristallisierten Zustandes beschäftigen.

Der Versuch darf als gelungen bezeichnet werden, denn die lebhaften und ausgiebigen Diskussionen bewiesen das hohe Interesse an den durch die Vorträge aufgeworfenen Problemen. Der Einladung waren mehr als hundert Teilnehmer, unter ihnen zahlreiche Physiker, Physikochemiker und Chemiker, gefolgt; dazu kamen viele Schlachtenbummler. Es ist zu hoffen, daß die Sektion durch ähnliche Tagungen diese mit den Nachbardisziplinen geknüpfte Verbindung fördert und intensiviert, da offensichtlich ein Bedürfnis besteht.

Ein Symposium der Vorträge und der Diskussionen ist im Verlag Springer im Druck. Hier seien nur die kurzen Referate der Vorträge wiedergegeben.

Die Diskussionen leiteten die Herren E. MADELUNG, Frankfurt, A. NEUHAUS, Darmstadt, G. MENZER, München und E. SCHMID, Hanau/Wien.

P. NIGGLI (Zürich): **Die phänomenologische Symmetriellehre in ihrer Anwendung auf den strukturell definierten Kristall-, Fourier- und Patterson-Raum.**

Votr. zeigt einen Weg, die Grundlagen der Kristallsymmetriellehre mit der Symmetriellehre der Teilchenverbände, ihren Schwingungen und der Kristallstrukturlehre zu verknüpfen und die Beziehungen zwischen Punkt-, Schwingungs- und Raumsystemen darzustellen. Ausgehend von ersteren werden durch Hinzufügen von rotativen Zusatzgrößen (bei den Schwingungssystemen) und translativen (bei den Raumsystemen) Charakterentafeln erhalten, deren Anwendung manche Vorteile bietet. So kennzeichnen diese Tafeln der Raumsysteme jede einzelne Raumgruppe vollständig. Ferner ermöglichen sie die sofortige Aufstellung des Strukturfaktors und ergeben gleichzeitig die Auslöschungsgesetze. Schließlich kann man ihnen auch die notwendigen Angaben über die Fourier-Synthese und die Konstruktion der Pseudo-Atome der Patterson-Darstellung entnehmen.

C. HERMANN (Marburg): **Translationsgruppen in Räumen beliebiger Dimensionszahl**

Die Zähligkeit m einer Symmetrioperation ist mit der Dimensionszahl n in der Weise verknüpft, daß ein m -zähliges Symmetrieelement nur in einem Raum von $n = \varphi(m)$ Dimensionen möglich ist, wobei $\varphi(m)$ nach EULER die Zahl der teilerfremden Restklassen von m bedeutet. Bei der Kombination verschiedener Symmetrieelemente ist es vorteilhaft, ein System von überzähligen Grundvektoren einzuführen,

in dem alle Symmetrioperationen durch Permutationen und Vorzeichenwechsel der gewählten Vektoren darstellbar sind. Für die Anzahl solcher Grundvektoren wird eine geometrische Abschätzung gegeben. Außer den meisten Translationsgruppen, die sich aus solchen niedrigerer Dimensionszahl aufbauen lassen, gibt es in jeder Dimensionszahl auch „volltransitive Symmetrien“, von denen zwei Typen regelmäßig auftreten: Das „reguläre Gitter“ P und das „hyperbolische Gitter“ H . P läßt sich aus n gleichlangen, aufeinander senkrechten Grundvektoren aufbauen, H aus $n + 1$ Grundvektoren, die paarweise den gleichen Winkel einschließen. Eine Anzahl weiterer Typen erhält man nach dem Zentrierungsprinzip; diese Gitter haben dann mindestens die Symmetrie ihres Ausgangsgitters.

I. N. STRANSKI (mit O. KNACKE und G. WOLFF), (Berlin): **Verdampfung von Kristallen**

Mit Hilfe vereinfachter Modelle wird eine kinetische Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit vorgenommen. Im Normalfall wird die Verdampfung durch die Oberflächendiffusion vermittelt, das Temperaturinkrement der Verdampfungsgeschwindigkeit setzt sich aus Energiebeträgen einzelner Schritte zusammen und ist verschieden von der Verdampfungswärme. Daraus ergibt sich ein Kondensationskoeffizient, der kleiner als 1 ist. — Die außergewöhnlich kleine Verdampfungsgeschwindigkeit des Claudetit wird dadurch gedeutet, daß für das Herausreißen einer As_4O_6 -Molekel aus dem Gitter Hauptvalenzen zu trennen sind, wozu eine sehr große Aktivierungsenergie erforderlich ist. Auch das besondere Verhalten des NH_4Cl wird auf Grund der entwickelten Vorstellungen verständlich, wohingegen der experimentelle Befund des nach der Überströmungsmethode untersuchten Arsenoliths, daß nämlich der Partialdruck über dem Kristall den 4-fachen Wert des Sättigungsdruckes erreichen kann, zusätzliche Überlegungen erforderlich macht. Es wird angenommen, daß die Arsenolith-Kristalle im Inneren deformiert und z. T. claudetit-artig fehl durchgewachsen sind, was eine Änderung des Dampfdruckes zur Folge haben kann. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei Stoffen, deren Modifikationen sich in ihren Eigenschaften ebenso stark unterscheiden wie Arsenolith und Claudetit.

W. KOSSEL (Tübingen): **Beobachtung von Oberflächenvorgängen mit Hilfe von Kristallkugeln**

Zur Beobachtung von Oberflächenvorgängen wird von der Kristallkugel ausgegangen, bei der alle Oberflächenebenen paritätisch vorgegeben sind, und an ihr durch „Blankbeizen“ und „anodische Politur“ so viel abgetragen, bis das ungestörte Gitter freiliegt. In Übereinstimmung mit den gittertheoretischen Erwartungen ergibt sich aus den Untersuchungen über den Auf- und Abbau solcher Gebilde, bei denen zuerst der einzelne Baustein, dann die Kette, die Fläche und zuletzt der räumliche Block betrachtet wird, daß die Kette als Wachstumselement besonders ausgezeichnet ist. Sie tritt in der Ätzezeichnung als Achse von Großkreisen auf, während sich eine Fläche immer nur an einem Pol findet. Das seitliche Herauswachsen von Flächen ist dadurch begründet, daß das seitliche Anlagern energetisch wesentlich günstiger ist als das Auflagern eines neuen Bausteines. — Zur Erläuterung von Gitterverknüpfungen an der Kugel wird die Frage des Aufwachsens eines Oxyds auf sein Metall behandelt.

H. JAGODZINSKI (Marburg): **Kooperative Fehlordnung in Kristallen**

Zu den kooperativen Fehlordnungen gehören diejenigen fehlgeordneten Gitter, in denen die Konzentration der Fehlstellen so groß ist, daß ihre Wechselwirkungen untereinander nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Aus Berechnungen am eindimensionalen und der theoretischen Lösungsmöglichkeit für das 2- und 3-dimensionale Fehlordnungsmodell geht unmittelbar die enge Verknüpfung des röntgenographischen Beugungsproblems mit den Problemen der statistischen Thermodynamik hervor. Das Röntgenbild kann direkt Aussagen über die Zustandssumme des untersuchten Systems machen, auf die letzten Endes jede quantitative Theorie der Fehlordnung zurückgeht. — Die experimentelle Prüfung der theoretischen Ergebnisse zeigt bei einer Reihe eindimensional fehlgeordneter Kristalle (SiC , ZnS) ein anomales Verhalten, weil zur Deutung gewisser bei diesen Stoffen auftretender Ordnungszustände Wechselwirkungsenergien von enormer Reichweite (z. T. über 500 Å) eingeführt werden müßten. Eine Erklärung dieses Verhaltens wird durch die Trennung des Konfigurationsanteils vom kinetischen Anteil der Zustandssumme versucht.

R. HOSEMANN (Berlin): Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer Stoffe

Da die meisten Hochmolekularen räumlich-geometrisch zwischen kristallin und flüssig stehen, ist die Aufklärung ihrer Röntgendiagramme nach den klassischen Interferenztheorien meist nicht möglich. Eine umfassendere Betrachtungsweise ergibt sich mittels des Faltungstheorems der Fourier-Transformation und führt dazu, die Streuamplitude endlicher Streukörper beliebiger Gestalt durch einen von der äußeren Gestalt und einen von der inneren Struktur abhängigen Anteil auszudrücken. Dadurch wird auch in komplizierteren Fällen eine Analyse der Feinstrukturparameter der Kristallform und der Gitterart ermöglicht. Zur Erläuterung wird die Analyse der Statistik der Makrozellen in Fibroinen, der parakristallinen Bereiche in Cellulose und die der kolloiden Phase einiger Sole und Gele diskutiert.

A. SMEKAL (Graz): Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen

Neben der allgemeinen Definition, wonach Gläser durch Abkühlen ohne Kristallbildung erstarrte anorganische Schmelzprodukte sind, wird ihre allgemeinere Kennzeichnung als „polymere Stoffzustände mit fixierten unregelmäßigen Bausteinanordnungen“ hergeleitet. Die Stabilisierung solcher Zustände, bei denen wegen der Unregelmäßigkeit der Strukturen Schwankungen der Valenzabstände und -winkel möglich sein müssen, ist nur auf Stoffe mit gemischten chemischen Bindungsanteilen beschränkt. Die Natur dieser „Mischbindungsarten“ gestattet eine Einteilung der einfachen glasbildenden Stoffe in drei Gruppen: 1. anorganische Verbindungen (unpolar-polar), 2. Elemente (unpolar-metallisch bis unpolar-zwischenmolekular), 3. organische Verbindungen (unpolar-zwischenmolekular). — Vortr. behandelt ferner die Existenzbedingungen von Glaszuständen und schließlich deren Mikrostrukturen, die auf elastische Verspannungen des Gitters und Fremdstoff-Beimengungen zurückgeführt werden.

H. WITTE (Darmstadt): Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen

Die Legierungssysteme $\text{MgCu}_2/\text{MgZn}_2$ und $\text{MgNi}_2/\text{MgZn}_2$ wurden auf ihre magnetische Suszeptibilität und ihre Wasserstoff-Löslichkeit hin untersucht, um den Zusammenhang zwischen dem Zustand des Elektronengases und den Eigenschaften der Legierungen zu studieren. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sowohl die magnetischen Eigenschaften als auch die Wasserstoff-Löslichkeit in beiden Systemen mit der Auffüllung der Brillouin-Zonen in Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration zusammenhängen. Die beträchtlich größere Löslichkeit des Wasserstoffs im System Mg-Ni-Zn ist — ebenso wie die magnetischen Erscheinungen — auf das nicht aufgefüllte 3d-Band des Nickels zurückzuführen.

Bericht

über die 29. Jahresversammlung und Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 17. bis 22. September 1951 in Bochum.

Die diesjährige Tagung führte die Deutsche Mineralogische Gesellschaft in das Gebiet des Kohlebergbaues nach Bochum; es nahmen insgesamt 183 angemeldete Mitglieder und Gäste teil. Die Geschäftsführung der Tagung lag in den Händen von Herrn SEIFERT; er wurde dabei von der Deutschen Kohlebergbauleitung, insbesondere den Herren KÜHLWEIN, DE LA SAUCE und WÜSTER weitgehend unterstützt. Die sorgfältigen Vorbereitungen und vorzügliche Organisation verhalfen der Tagung zu einem vollen Erfolg, die Deutsche Mineralogische Gesellschaft ist deshalb allen an der Vorbereitung beteiligten Herren zu großem Dank verpflichtet.

Folgendes Programm wurde durchgeführt:
Vorexkursionen wahlweise:

- a) Schwefelkies- und Schwerspatbergbau Meggen der Sachtleben A.G. für Bergbau und chemische Industrie in Meggen i. W.
- b) Blei-Zinkbergwerk Ramsbeck der Stolberger Zink A.G. für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb in Ramsbeck i. W.
- c) Blei-Zinkerzbergwerk Gewerkschaft Stein V in Marl Hüls.
- d) Bleierzbergwerk Christian Levin der Krupp Bergwerke Essen in Essen-Dellwig.
- e) Steinsalzbergwerk Borth bei Buderich der Deutschen Solvaywerke A.G.
- f) Zinkhütte der „Berzelius“ Metallhütten-Gesellschaft m.b.H. in Duisburg-Wanheim.
- g) Duisburger Kupferhütte in Duisburg.
- h) Lippewerk der Vereinigten Aluminiumwerke A.G. in Lünen.
- i) Zeche Gneisenau der Harpener Bergbau A.G. in Dortmund-Derne.
- k) Zechen Hannover und Hannibal in Bochum-Hordel.
- l) Zeche Shamrock 3/4 der Bergwerksgesellschaft Hibernia A.G. in Herne.
- m) Zeche Heinrich Robert (de Wendel) in Herringen bei Hamm i. W.
- n) Zeche Königsbrunn 3/4 der Klöcknerwerke A.G. bei Unna.
- o) Zeche Zollverein der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G., Gruppe Gelsenkirchen in Essen-Katernberg.
- p) Werk Sterkrade der Gutehoffnungshütte Oberhausen A.G. in Sterkrade.
- q) Bochumer Verein in Bochum.
- r) Silikoseforschungsinstitut der Bergbau-Berufsgenossenschaft in Bochum, Hunscheidtstraße 12.
- s) Aufbereitungsversuchsanstalt der Westfalia Dinnendahl Gröppel A.G. in Bochum-Riemcke.

Weitere Veranstaltungen waren: Vorstandssitzungen, zwangloses Beisammensein im Parkhaus, 2 Hauptversammlungen, wissenschaftliche Sitzungen, Besichtigung und Bierabend in der Schlegel-Brauerei mit Bildbericht von Herrn RÖSCH über die vergangenen Tagungen, Besichtigung der Bergbauschule und der Kohlenkeramischen Anstalt der Zeche Hannibal, geselliges Beisammensein im Ratskeller sowie eine Abschluß-exkursion ins Erdgas- und Erdölgebiet des Emslandes.

Nach der Eröffnung der Sitzungen durch den Geschäftsführer und Begrüßungsansprachen des Vertreters der Kohlebergbauleitung und den Herrn Prorektor der Universität Münster begannen die wissenschaftlichen Sitzungen, die am Mittwoch und Freitag Originalarbeiten und am Donnerstag größere Rahmenvorträge brachten.

Auf der Hauptversammlung wurden folgende Punkte besprochen und Beschlüsse gefaßt:

1. Der Vorsitzende gedachte der Toten des vergangenen Jahres:

ARLT, H.
BEHREND, F.
SPITZNER, K.

Es waren insgesamat 54 wahlberechtigte Mitglieder anwesend, die Versammlung war satzungsgemäß beschlußfähig.

3. Der Vorsitzende ließ über eine für die Eintragung in das Vereinsregister notwendige Satzungsänderung abstimmen; danach wird dem § 1 der Satzungen der Zusatz: „andere als die vorgenannten Zwecke verfolgt die Gesellschaft nicht“ angefügt.

4. Bei den Vorstandswahlen wurde über einen von Herrn RAMDOHR eingebrachten Wahlvorschlag abgestimmt, nachdem Herr O'DANIEL, im Zuge des vom Vorstand einstimmig gutgeheißenen und der Versammlung für die Zukunft empfohlenen routinemäßigen Wechsels, sein Amt im Vorstand zur Verfügung gestellt hatte. In den Beirat wurden 5 Mitglieder und der Schriftleiter der Fortschritte gewählt. Danach setzt sich der neue Vorstand wie folgt zusammen:

1. Vorstand:

Vorsitzender	CORRENS
Leiter der Sektion für Kristallkunde und stellvertretender Vorsitzender	NEUHAUS
(Ersatzmann des Sektionsleiters	WITTE)
Stellvertretender Vorsitzender	H. BORCHERT
Schriftführer	JAGODZINSKI
Schatzmeister	WILLEMS

2. Beirat:

Schriftleiter der Fortschritte	KLEBER
ferner	BEDERKE, FRIEDRICH, C. HERMANN, RAMDOHR, TRÖGER.

5. Die Einrichtung einer Austauschbibliothek beim Mineralogischen Institut Frankfurt wurde einstimmig beschlossen; eine Liste der zur Verfügung stehenden Zeitschriften soll in den Fortschritten erfolgen.

6. Der Vorschlag des Vorsitzenden, unmittelbar nach der Tagung einen kurzen Bericht über die Beschlüsse der Gesellschaft zu versenden, wurde einstimmig angenommen.

7. Der Schriftführer verlas den Kassenbericht des Schatzmeisters. Der Überschuß für das Berichtsjahr beträgt demnach 7 929.— DM. Dieser Bericht wurde von Herrn Dr. ROST geprüft und in Ordnung befunden; die Versammlung erteilte dem Schatzmeister Entlastung. Als neuer Kassenprüfer wurde Herr RABICH einstimmig gewählt.

8. Zur Verbilligung des Druckes der Fortschritte sollen die Referate der Vorträge in Zukunft so kurz wie möglich gestaltet werden, damit auch einem Einwand der Notgemeinschaft Rechnung getragen wird, die unsere Publikation bisher in großzügiger Weise unterstützte und gegen eine zu starke Betonung der Veröffentlichung von Referaten und allgemeinen Vorträgen Stellung nahm.

9. Die Zahl der Mitglieder ist gegenüber dem Vorjahr um 32 auf 354 gestiegen; die Zunahme verteilt sich folgendermaßen auf die einzelnen Gruppen:

Persönliche inländische	11
„ ausländische	12
Körperschaftliche inländische	4
„ ausländische	5
	32

10. Als nächster Tagungsort wurde auf die vorjährige Einladung von Herrn STRUNZ Regensburg gewählt.

11. Auf Anregung von Herrn NEUHAUS gab Herr O'DANIEL einen Bericht über die Tagung der Sektion für Kristallkunde; ein Symposium hierüber ist beim Verlag Springer im Druck.

12. Herr HEIDE regte an, daß in Zukunft kurze Auszüge über Vortragsinhalt bereits vor der Tagung verschickt werden sollten. Der Vorsitzende wies auf die Unkosten hin und sagte zu, daß versucht werden sollte, einen nicht zu kostspieligen Weg dafür zu finden.

13. Auf der zweiten Mitgliederversammlung beschloß die Versammlung einstimmig, den Herren DE LA SAUCE und WÜSTER die A.G.-Werner-Medaille zu verleihen; da die Medaille noch nicht geprägt ist, soll die feierliche Überreichung anlässlich der nächsten Jahresversammlung durchgeführt werden.

Unter dem Rahmenthema „Mineralogie im Dienste von Bergbau und Industrie“ wurden eine Reihe von grundlegenden Vorträgen gehalten, die der Vorsitzende der Gesellschaft, Prof. C. W. CORRENS (Göttingen), mit wesentlichen Ausführungen über die Bedeutung der modernen mineralogischen Forschung in Industrie und Praxis einleitete. Es schlossen sich folgende Vorträge an:

1. Prof. Dr. H. SEIFERT (Münster): Angewandte Kristallographie
 2. Prof. Dr. TH. ERNST (Erlangen): Mineralsynthese
 3. Prof. Dr. K. SPANGENBERG (Heidenheim): Beziehungen der physikal. chem. Mineralogie zu neueren Problemen der Baustoffindustrie
 4. Prof. Dr. A. NEUHAUS (Bonn): Probleme der Aufbereitung vom Blickpunkt des Minerals.
 5. Prof. Dr. H. BORCHERT (Clausthal): Geochemie und Lagerstättenkunde in ausgewählten Übersichtsbildern.
 6. Prof. Dr. F. BUSCHENDORF (Clausthal): Neue Erfahrungen in der Beurteilung gangförmiger Blei—Zink-Erzlagerstätten.
 7. Prof. Dr. W. C. CORRENS (Göttingen): Über die sedimentären Eisenerze.
 8. Doz. Dr. M.-TH. MACKOWSKY (Essen): Angewandte Kohlenpetrographie.
-

Referate und Diskussionsbemerkungen der Bochumer Tagung

G. KALB (Köln): Kristallsymmetrie und Kristallmorphologie

Die eindeutige Einordnung jeder Kristallart in eine der 32 Kristallklassen dürfte auch heute noch das wichtigste Ziel der systematischen Kristallographie sein. Wenn auch jede vektorielle Kristalleigenschaft zur Symmetriestimmung einen Beitrag liefern kann, so scheint mir heute meist übersehen zu werden, daß nur die Kristallmorphologie — ganz gleich, ob durch Wachstum oder Schwund entstanden — dafür als letzte Instanz in Frage kommt. Deshalb wollen wir als Symmetrie einer Kristallart die Symmetriegruppe anerkennen, die in der äußeren Kristallmorphologie zum Ausdruck kommt, wenn wir als Symmetrie des Außenmediums die volle Kugelsymmetrie annehmen dürfen. Wir wollen unseren Standpunkt an einigen Beispielen, die wir neuerdings genauer untersucht haben, näher darlegen.

SCHUBNIKOW hat Kaliumdichmojat auf Grund der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Fläche (010) gegenüber (0 $\bar{1}$ 0) mit Recht der pedialen Klasse zugeteilt. Daß diese Kristallart bei piezoelektrischen Untersuchungen sich negativ verhält, ist kein hinreichender Grund, ihr pinakoidale Symmetrie zuzuschreiben; auch nicht das scheinbar pinakoidale Verhalten bei Ätzung, wie wir es bei unseren Untersuchungen feststellen konnten. Wir müssen hier von schwacher Hemiedrie sprechen.

Starke Teilflächigkeit ist schon lange bei Natriumchlorat bekannt, was durch die eindeutige Zugehörigkeit der Kombination so einfacher Formen wie Tetraeder und Pentagondodekaeder zur kubischen Tetartoedrie einleuchtet. Bei dieser Sachlage ist es nur verständlich, daß noch heute die falsche Aufstellung von GROTH für Rechts- und Linkskristalle in der Literatur zu finden ist. Wenn am Rechtskristall die Formenkombination (1 $\bar{1}$ 1) (201) gegeben ist, muß der linke Kristall die Formenkombination (111) (201) aufweisen. Durch die Ätzformen auf den Hexaederflächen kann sich jeder leicht von der richtigen Aufstellung überzeugen.

Seit den Untersuchungen von HETICH über die Beeinflussung der Ätzerscheinungen bei Alkalihalogeniden durch drehende Ätzmittel neigt man bei Kristallphysikern allgemein zur Annahme der kubischen Holoedrie bei diesen Stoffen. Wir müssen diesen Standpunkt bei der Berufung auf Mitwirkung nicht nachweisbarer Spuren von Stoffen mit Drehsymmetrie ablehnen. Bei Siliciumkarbid dürfte die Mitwirkung drehender Stoffe auf die Basisvizinale von vornherein ausscheiden, die eindeutig für tri- und hexagryrische Hauptachsen sprechen, die auch durch die asymmetrischen Vizinalen auf den Prismen- und Pyramidenflächen bestätigt werden.

Früher hat man der Kristalloptik eine große Bedeutung bei der Symmetriestimmung zugeschrieben. Seitdem man aber die optischen Anomalien besser beurteilen lernte, sollte man erwarten, daß auch hier manche veraltete Symmetriestimmung auf Grund der Kristallmorphologie berichtigt würde. Ich will nur auf Desmin hinweisen, der nach den Vizinalerscheinungen eindeutig als rhombisch angesprochen werden muß.

Diskussionsbemerkungen

KLEBER fragt nach dem Anteil der Links- und Rechtskristalle bei Karborund. STRUNZ berührt das Problem der Gleitspiegelebenen in ihrer morphologischen Auswirkung. NEUHAUS betont die entscheidende Bedeutung der Symmetrie des Energiefeldes im Kristallgitter (z. B. Optik!).

W. KLEBER (Bonn): Über elektrische Rißfiguren auf Kristallen

(Mit Versuchen von H. O. KOCH)

Es wurden Ätzversuche an Einkristallen im elektrischen Feld durchgeführt. Bei Anwendung von elektrischen Wechselfeldern von verhältnismäßig hoher Effektivspannungen und gleichzeitiger Ätzung mit Flußsäure entstehen auf der Basis von β -Quarz dreistrahlige Rißfiguren. Morphologisch unterscheiden sich diese Rißfiguren grundsätzlich von den simultan erscheinenden Ätzfiguren, die bekanntlich dreiseitige Konvexpyramiden bilden. Die drei Hauptarme der „Rißsterne“ verlaufen in der Richtung der positiven elektrischen X-Achsen des Quarzkristalls. Besonders bemerkenswerte Ergebnisse konnten bei Anwendung von Stoßspannungen erzielt werden.

Bei Anwendung eines homogenen statischen Gleichfeldes bilden sich keine Rißfiguren. Dagegen konnte dabei ein deutlich polares Verhalten der Ätzerscheinungen festgestellt werden. Grundlegend anders werden die Phänomene, wenn pulsierende Gleichspannungen angewandt werden. Es treten dann wieder Rißfiguren in spezifisch polarer Anordnung auf.

Weitere Versuche wurden an anderen Flächen von β -Quarz und ferner an Zinkblende durchgeführt. Untersuchungen an Steinsalz, Fluorit, Kalkspat, Gips und Glimmer führten bis jetzt zu keinem Erfolg. Der beobachtete Effekt ist offenbar mit dem Piezoeffekt verknüpft.

(Vgl. auch Naturwiss. 39, 1952, 19/20.)

Diskussionsbemerkungen

O'DANIEL orientiert sich über die Symmetrie der Rißfiguren.

NEUHAUS fragt nach der Richtung des Feldes zur Kristallachse und nach den Auswirkungen strenger Feldorientierung auf den Ätzzvorgang.

E. TRÖGER (Clausthal): Die Verfahren zur Gewinnung des optischen Achsenwinkels aus den Brechungsindizes

Es wird ein neues, sehr übersichtliches Nomogramm vorgeführt, das in Form einer einfachen Leiter gestattet, den Ausdruck $(n_\gamma - n_\beta) : (n_\beta - n_\alpha)$ in den Achsenwinkel $2V$ umzuwandeln. Die Arbeit erschien ausführlich in den Heidelberger Beiträgen zur Mineralogie und Petrographie, Bd. 3, S. 44, 52.

Diskussionsbemerkungen

SPANGENBERG weist darauf hin, daß die Messung der optischen Achsenwinkel genauer ist als die der Brechungsindizes. MEIXNER und RÖSCH geben ergänzende Hinweise.

H. EHRENBURG (Meggen): Ein neues Aufbereitungsmikroskop zur Untersuchung feinsten Kornklassen

Eine ausführliche Arbeit des Vortragenden über das Ultropak-Aufbereitungsmikroskop und die Arbeitsmethodik ist inzwischen in der Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen IV (1951), S. 285—293, erschienen. Die Brauchbarkeit des Instrumentes für Kornklassen bis unter 20 Mikron (Flotation) wurde an Untersuchungsergebnissen eines Rechenklassierers, eines Zyklons und an einer Kugelmühle in Schaubildern gezeigt.

Diskussionsbemerkungen

MACKOWSKY führt die Oberflächenveränderungen durch Politur und ihren Einfluß auf das Reflexionsvermögen an.

NEUHAUS weist darauf hin, daß die sehr geringen Rauigkeiten einer guten Politur ($0,1 \mu$) auf lichtoptische Wellen nicht mehr ansprechen und daß sich im übrigen die Formen der fraglichen Kurven nicht verändern dürften.

H. PILLER (Göttingen): Über Anwendungsmöglichkeiten der Phasenkontrastmikroskopie für mineralogische Untersuchungen

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die Phasenkontrastmikroskopie nach ZERNIKE¹⁾ vorteilhaft bei der Brechzahlbestimmung transparenter, nicht absorbierender Objekte nach der Immersionsmethode angewendet werden kann. Da die Phasenkontrasterscheinungen ein ausgesprochenes Beugungsphänomen sind, werden sie besonders deutlich an Objekten wahrgenommen, deren Dickendimensionen in der Größenordnung der Lichtwellenlängen liegen, günstig sind etwa $0,5\mu$ — 10μ . Die Empfindlichkeit der Brechzahlbestimmung im Phasenkontrast übersteigt diejenige bei Beobachtung der BECKE'schen Linie etwa um das Drei- bis Fünffache.

In Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen ergeben die Untersuchungen, daß die Sichtbarkeit solcher Objekte bei der Beobachtung ihrer hellen Randsäume (BECKE'sche Linie) im normalen durchfallenden Licht oder ihres Kontrastes zur Umgebung bei Beobachtung mit der Phasenkontrasteinrichtung sich aus der Höhe der Phasenunterschiede zweier Lichtquellengruppen ergibt, erstens derjenigen welche das Objekt und zweitens derjenigen, welche das Einbettungsmittel durchdringen haben. Dabei gilt die Beziehung

$$\Delta \varphi = \frac{360 \cdot (n_m - n_0) \cdot d}{\lambda},$$

wobei $\Delta \varphi$ die Phasendifferenz in Winkleinheiten bei Zugrundelegung eines rotierenden Schwingungsvektors, d die Dicke des Objektes, n_m die Brechzahl des Einbettungsmittels, n_0 die Brechzahl des Objektes und λ die Lichtwellenlänge bedeuten.

Die Höhe der Phasenunterschiede, die im normalen Licht das Objekt noch erkennen lassen, beträgt 36° — 60° , die entsprechenden Werte bei Beobachtung des Phasenkontrastes 6° — 11° , in günstigen Fällen noch weniger.

Besonders geeignet erscheint die Phasenkontrastmikroskopie zur Untersuchung feinkörniger Streupräparate, z. B. der Tonfraktionen, welche hier in Größenordnungen bis zur Auflösungsgrenze des Mikroskops morphologisch gut erkennbar sind. Falls die Morphologie bestimmter Minerale und die Höhe ihrer Licht- und Doppelbrechung sichere Kriterien für ihre Diagnose bieten, läßt sich der Mineralbestand solcher Präparate bei Beobachtung im Phasenkontrast auch quantitativ durch Auszählen erfassen.

Die Untersuchungen wurden mit der Phasenkontrasteinrichtung von Zeiß-Winkel am Standard-Polarisationsmikroskop durchgeführt.

Diskussionsbemerkungen

VON PHILIPSBORN weist auf ein Phasenkontrastgerät der Firma Leitz hin.

S. RÖSCH (Wetzlar): Farbmatrik zusammengesetzter Interferenzfarben

Von den fast unbegrenzten Gebieten der mittels Polarisation erzeugten farbigen Interferenzerscheinungen sind dem praktischen Mineralogen fast ausschließlich die bekannt, die eine inaktive Kristallplatte beim Drehen zwischen gekreuzten oder parallelen Polarisatoren zeigt, allenfalls noch die Farben optisch aktiver Körper bei Analysatordrehung; diese bieten ja schon fast eine verwirrende Fülle, wenn man etwa an Farben von Keilen, an Konoskopbilder oder an Dispersionserscheinungen denkt. Auf das große Meer der Möglichkeiten hinaus sind selten mehr als tastende Vorstöße versucht worden (z. B. von A. WENZEL 1918, E. BUCHWALD 1940). Hier soll ein solcher gewagt werden in der Hoffnung auf neue Stützpunkte, an denen weitere Forschung ansetzen kann. Der Zweck dieser Studien ist nicht bloß der, Klarheit über die Phänomene und ihre theoretische Fundierung zu gewinnen, sondern auch ein sehr praktischer: Die Interferenzfarben gehören ganz ausgesprochen zu den Farberscheinungen, die etwa im Gegensatz zu Absorptions- oder Reflexionsfarben spektral einfach und genau definiert sind und sich durch Unveränderlichkeit auszeichnen. Die Skala solcher Farben exakt kennenzulernen und eventuell sogar auszudehnen, ist von erheblicher farbmatischer Bedeutung.

¹⁾ ZERNIKE, F. Physica, Bd. 9 (1942), S. 686—698, 974—987.

In der Darbietungsart der internationalen Farbtafel (siehe Normblatt DIN 5033) werden zusammenfassend die Farberscheinungen gezeigt, die eine inaktive absorptionsfreie Kristallplatte ohne Dispersion der Doppelbrechung zwischen Polarisator und Analysator zeigt („Newtonfarben“ im Sinne meiner Interferenzfarbensystematik, Fortschr. Mineral. 20 (1936), p. 57—58); sie sind in speziellen Fällen identisch mit den „Farben dünner Plättchen“. Als Variable können dabei auftreten: Gangunterschied I' (Produkt von Dicke d und Doppelbrechung $n_2 - n_1$), Azimutwinkel zwischen den Hauptrichtungen der Polarisatoren (γ) und zwischen Polarisator und Kristallplatte (α). Der Einfluß all dieser Stücke wird qualitativ und quantitativ diskutiert.

Als hauptsächlichstes Neuergebnis der jüngsten Studien werden wohl erstmalig die Verhältnisse genauer erörtert, die bei zwei in beliebiger Orientierung zwischen Polarisatoren liegenden Kristallplatten K_1 und K_2 (die mit dem Polarisator P die Winkel α und β bilden) auftreten. Ich möchte sie binäre Superpositionsfarben nennen. In Spezialfällen ergeben sich dabei die dem Praktiker längst bekannten Additions- und Subtraktionsfarben bei Verwendung von Kompensatoren. Während beim Drehen einer der Kristallplatten in allgemeinsten Lage der übrigen Elemente sich recht komplizierte Farbkurven ergeben, kann theoretisch und empirisch gezeigt werden, daß Drehen des Analysators bei beliebiger fester Lage der beiden Kristalle zu exakten Ellipsen in der Farbtafel führt, die sättigungsmäßig teilweise erheblich über das durch Einzelplatten bestreichbare Gebiet hinausreichen, so daß neue Farben einer exakten Reproduzierbarkeit erschließbar sind.

Diskussionsbemerkungen

GROSS stellt eine orientierende Frage zur Herkunft des Farbenmeßgerätes. SPANGENBERG fragt wegen einer Berücksichtigung der Dispersion der Doppelbrechung an.

G. MENZER (München): Die Ladung wachsender Ionenkristalle

Unter der Voraussetzung eines Ionengitters wurde die Ladung von Zinkblendekristallen berechnet, die von Würfel-, Oktaeder-, Tetraeder- oder Rhombendodekaederflächen begrenzt sind. Als Koordinatenursprung wurde ein Zn-Ion gewählt. Der Raum außerhalb dieses Zentralatoms bis einschließlich der kleinsten, von Zn-Ionen gebildeten Kristallform (Würfel, Oktaeder usw.) sei als 1. Schale bezeichnet, der darauffolgende bis zur nächstgrößeren Kristallform als 2. Schale usw. Dann ist die Differenz zwischen der Anzahl der Zn-Ionen und der Anzahl der S-Ionen des Kriställchens beim Würfel aus n Schalen von der Größenordnung $6n^2$, beim positiven Tetraeder (111) und beim negativen (11 $\bar{1}$) von der Größenordnung $8n^2$. Beim „Oktaeder“, d. h. der Gleichgewichtskombination beider Tetraeder, beträgt sie $2n + 1$ und beim Rhombendodekaeder wechselt sie zwischen 1 und 3 ab. In den beiden letzten Fällen ist die Ladung unbedeutend, beim Würfel und den Tetraedern jedoch so groß, daß ihr Einfluß auf ein sich dem Kristall näherndes Ion von der Größenordnung der Kräfte zwischen zwei sich berührenden Ionen wird. Es muß daher beim Wachstum von Würfel- und Tetraederflächen zu einer Abstoßung gleichsinnig geladener Ionen kommen, d. h. das Wachstum dieser Flächen verhindert werden. Die Erfahrung stimmt mit diesem Ergebnis überein: es gibt bei der Zinkblende keine reinen Würfel oder Tetraeder, sondern nur Kombinationen dieser Formen (kubooktaedrischer Typus nach KALB) oder das reine oder vorherrschende Rhombendodekaeder (rhombendodekaedrischer Typus). Das spricht für die Annahme geladener Teilchen im Zinkblendegitter und gegen reine Atombindung.

Auf ähnliche Weise lassen sich die flachen vizinalen Pyramidenwürfel des Flußspats, die bei Zwillingen besonders deutlich in Erscheinung treten, erklären.

Diskussionsbemerkungen

NEUHAUS stellt die Berechtigung des COULOMB'schen Ansatzes und der punktheoretischen Behandlung in Frage und weist darauf hin, daß bei der Zinkblende sicher keine Ionen vorliegen. SPANGENBERG meint, auch er könne sich die Gesamtladung nicht in einen Punkt konzentriert denken. MENZER bemerkte dazu, daß für die Zinkblende jetzt allgemein gemischte Bindung angenommen wird, d. h. daß die Atome eine Ladung tragen, die zwar kleiner als bei den entsprechenden Ionen ist, aber für die

Aufladung der Kriställchen genügt. — Die Gesamtladung ist über den ganzen Kristall verteilt. Für die größenordnungsmäßige Abschätzung ihrer Wirkung auf ein Ion außerhalb des Kristalls kann man diesen in erster Näherung als Kugel betrachten und dann die Ladung im Mittelpunkt kristallisiert annehmen. Weitere Bemerkung: GROSS.

A. NEUHAUS und G. NITSCHMANN (Bonn, Wetzlar): **Zur Ausdeutung der Wachstums-
ergebnisse nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren**

Kristallzüchtungsergebnisse, die R. NACKEN 1915 bekannt machte, schienen den allgemeinen Wachstumserfahrungen und der Molekulartheorie des Kristallwachstums grundsätzlich zu widersprechen. Verschiedentlich gemachte Deutungsversuche konnten nicht befriedigen. Es wurden darum die Nacken-Versuche wiederholt und gezeigt, daß man bei der Beurteilung von NACKENS Ergebnissen die Einflüsse der benutzten Zuchtmethode, Schmelzzüchtung mit Kühlung durch den Kristall, nicht berücksichtigt hatte. Tut man dies aber, so ergibt sich eine Ausdeutung des Wachstumsverhaltens, die mit Molekulartheorie und allgemeiner Erfahrung in vollem Einklang steht.

Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß NACKEN mit seiner Methode 1915 die viel später (1926) als Kyropoulos-Verfahren bekannt gewordene Schmelzzuchtmethode bereits in allen wesentlichen Zügen realisiert hatte. Es wird daher vorgeschlagen, dieses Verfahren in Zukunft als NACKEN-KYROPOULOS-Verfahren zu bezeichnen.

Diskussionsbemerkungen

GROSS weist auf die wechselnden Ergebnisse beim NACKEN'schen Kugelexperiment hin. RAMDOHR erwähnt gerundete Wachstumsformen, die nach der vorgetragenen Anschauung nicht erklärbar sind. NEUHAUS erwidert, daß das gehemmte Wachstum im Sinne von O. MÜGGE sorgfältig vom vorstehenden gerundeten Wachstum zu unterscheiden sei. LEONHARDT berührt die Frage des Realbaues beim Kristallwachstum. Weitere Bemerkung: NOLL.

G. PFEFFERKORN und H. WESTERMANN (Münster): **Elektronenmikroskopische Unter-
suchung der Deformation von Kalkspat**

An Hand von Kratzern auf der Spaltrhomboederfläche von Kalkspat werden elektronenmikroskopisch Deformations- und Bruchvorgänge in sublichtmikroskopischen Bereichen qualitativ mit Hilfe des Lackabdruckverfahrens in Verbindung mit der Schrägbedampfung mit Platin untersucht. Ritzversuche mit Bruchvorgängen zeigen außerhalb der Kratzspur zwischen den Sprüngen eine feine Druckzwillingslamellierung. In der Spur zeigt sich hier wie auch bei sprungfrei verlaufenden Kratzern eine sublichtmikroskopische, rhythmische Schollenbildung mit Verschmierung der Materie in Kratzrichtung. An den Rändern tritt ein Wall auf. Bei schwacher Ätzung löst sich zuerst die verschmierte Kalkspatmaterie auf. Darunter werden in der Kratzspur Risse sichtbar. Bei stärkerer Ätzung entstehen längs des Kratzers Ätzgruben. Eine weichere Substanz, z. B. Zelluloid, hinterläßt keine bleibenden Eindrücke. Die Kalkspatoberfläche scheint nur elastisch verformt worden zu sein. Im Lösungsmittel entstehen jedoch längs der Ritzwege zu Gräben aneinandergereihte Ätzgruben, die beweisen, daß trotzdem eine bleibende Gitterdeformation durch den Druck der darüber gleitenden weichen Spitze stattgefunden hat. Bei stärkerem Druck treten ohne Kratzerbildung sichtbare Druckrisse auf.

Diskussionsbemerkungen

GROSS, MEIXNER und v. PHILIPSBORN geben Hinweise. NEUHAUS betont, daß nach Berechnungen und Versuchen von MADELUNG u. a. beim Ritzvorgang in atomaren Bereichen Energiezufuhren von der Größenordnung der Schmelzwärmen erfolgen, so daß auch echte Schmelzerscheinungen zu berücksichtigen sind. GROSS, SPANGENBERG, LEONHARDT und CORRENS liefern Ergänzungen zum Vortrag.

Robert KÜHN (Hannover): **Sellaït als salinares Mineral.**

Die bekannten Vorkommen des Sellaits sind entweder vulkanischer oder hydrothermaler Abkunft, z. B. an den Aushauchungen italienischer Vulkane oder aus alpinem Anhydrit in Savoyen. Das bisher einzige bekannte Vorkommen in Salzlagernstätten aus dem Hauptdolomit von Bleicherode ist nur aus Bohrkernproben erschlossen: Die von HEIDORN studierte Paragenese und das gangartige Auftreten neben Bitumen macht aber auch hier eine sekundäre Entstehung durch Einwirkung von Laugen oder thermalen Wässern wahrscheinlich.

Ein ganz andersartiges Vorkommen des Sellaits liegt im Jüngeren Carnallit von Salzdetfurth vor. Der Jüngere Carnallit bildet in Salzdetfurth ein an Carnallit sehr hochprozentiges Salzgestein unmittelbar am Liegenden des Sylvinitflözes „Ronnenberg“. In den hangendsten 30 cm dieses Carnallits nun findet sich fein verteilt Sellaït in idiomorphen Kriställchen von um $0,2 \times 0,02$ mm Größe eingewachsen. 30 cm unterhalb der Oberkante des Carnallits beträgt der Sellaïtgehalt 0,003 %, am Hangenden gegen den Sylvinit (Flöz Ronnenberg) 0,018 %. Die liegenden Partien führen nur noch Spuren Sellaït bzw. sind sellaitfrei. Die Kriställchen liegen sowohl im Carnallit als auch im Steinsalz eingewachsen. Sellaït ist also mit dem Salzgestein zusammen auskristallisiert und von dem groben Carnallit und Steinsalz umhüllt worden.

Die Sellaïtkriställchen sind vorwiegend langprismatisch, bipyramidal, oft mit verschiedenen steilen Pyramidenflächen, manchmal auch verzwilligt nach (110). Da das Salzgestein keine Störungszonen wie Gänge und Spalten aufweist und in seiner hypidiomorph-körnigen Ausbildung einen primären Charakter hat, ist kein Anzeichen für eine sekundäre Zufuhr des Fluors gegeben. Es ist hier also der seltene Fall eines primär salinaren Sellaits verwirklicht. Da sich ein ansteigender Sellaïtgehalt nur auf die hangendsten 30 cm des Carnallitgesteins beschränkt, ist zu schließen, daß die Meeresmutterlauge erst dieses Horizonts so konzentriert und geeignet zusammengesetzt war, um das angereicherte Fluor als Sellaït auskristallisieren zu lassen.

Es sei noch erwähnt, daß unabhängig hiervon durch einen relativ hohen Bromgehalt, der wie zu fordern vom Liegenden zum Hangenden im Carnallitgestein zunimmt, die primäre Natur des Salzgesteins und damit des Sellaits bekräftigt wird.

Diskussionsbemerkungen

An der Diskussion beteiligen sich HEIDE, RAMDOHR und LEONHARDT.

HEINZ MEIXNER (Knappenberg, Kärnten): **Vorlage eines „erweiterten Wulff'schen Netzes“ als Hilfsmittel zum Kristallzeichnen**

Das Zeichnen von Kristallen aus der stereographischen Projektion des Kopfbildes ist vielerorts in Gebrauch, wozu einerseits einige ausgezeichnete Anleitungen, wie z. B. die von BOEKE oder TERTSCH, andererseits sehr das Vorhandensein einer stereographischen Schablone, des WULFF'schen Netzes beigetragen haben. Gewöhnlich wird bei solchem Kristallzeichnen von der Kopfprojektion ausgegangen, erst das Kopfbild konstruiert, dann, nach Annahme des Winkelpunktes (üblicherweise meist mit φ und ρ 70 bis 80°), Eintragung der zyklographischen Projektion der Zeichenebene, dann werden Zone um Zone mit letzterer zum Schnitt gebracht, die Schnittpunkte vom Mittelpunkt der Projektion in den Grundkreis verfolgt und hier ergeben die Tangenten die gesuchten Kantenrichtungen, aus denen das schiefe, parallelperspektivische Bild zusammengebaut wird.

Auf eine beträchtliche konstruktive und auch mit Zeitersparnis verbundene Zeichenvereinfachung haben ESKOLA (1946) in „Kristalle und Gesteine“ und H. HIRTSCH, „Über die Herstellung porträtgetreuer Kristallbilder aus der stereographischen Projektion“ (Tscherm. Min. Petr. Mitteil., 3. Folge, 2., 1950, 67—82) hingewiesen. Dabei wird der Winkelpunkt in den Mittelpunkt der Projektion gewälzt und im selben Drehungssinn mit gleichem Winkelbetrag wälzt man einmalig längs den Breitenkreisen des WULFF'schen Netzes die ganze Kopfprojektion. Das schiefe Bild wird dann direkt wie sonst ein Kopfbild, mittels der Tangenten an den Zonenschnitten am Grundkreis erhalten, wobei bei Verwendung von Netzschablone und Pausblatt die Zonen gar nicht eingetragen werden brauchen. Außer dieser zeichnerischen Vereinfachung sind folgende

Vorteile festzuhalten: Alle sichtbaren Flächen des schiefen perspektivischen Bildes haben ihre Projektionen innerhalb des Grundkreises, man erhält daher zwangsläufig auch gleich die Unterseiten. Die manchmal unangenehme Konstruktion von Gegenflächen oder zur Erfassung der Unterseite eine Projektion vom „Nordpol“ aus erübrigen sich. Auch das Zeichnen von Zwillingen, Viellingen und Kristallstöcken wird durch diese Variante sehr vereinfacht, wie HERITSCH schon näher dargelegt hat.

Bei mehrfacher Anwendung des Verfahrens ist mir als Folge der Begrenzung unseres gewöhnlichen WULFF'schen Netzes mit $\rho = 90^\circ$, nur ein Übelstand aufgefallen: Wenn nicht günstige Zonenbeziehungen helfen, dann ist die Randabgrenzung des schiefen Kristallbildes, die Konstruktion von Kanten mit nicht sichtbaren Flächen, schwer durchzuführen.

Um hier Abhilfe zu schaffen, habe ich am Mineralog. Institut der Montanistischen Hochschule Leoben (Lehrkanzel Prof. Dr. Ing. O. FRIEDRICH) nach Berechnung aller Radien und Mittelpunktsabstände gemeinsam mit cand. ing. G. STERK ein „Erweitertes WULFF'sches Netz“ mit dem Grundkreisradius 10 cm, den üblichen Abständen von 2 zu 2° , mit einem Zeichenbereich bis zu $\rho = 142^\circ$ entworfen. Die Zeichnung — Format 58×58 cm — war nicht mit Kreisbogenlineal zu machen, sondern erforderte außer den üblichen Zirkeln noch die Verwendung einiger Stangenzirkel mit Radien bis gegen 3 m. Einen im Photolithodruckverfahren auf dünnem Karton hergestellten Abdruck erlaube ich mit hier vorzulegen. Außer zum oben angegebenen vereinfachten Kristallzeichnen ist das „Erweiterte WULFF'sche Netz“ gelegentlich auch mit Vorteil zum Eintragen kristalloptischer Verhältnisse, wenn das gewöhnliche Netz nicht ausreicht, zu verwenden. Eine begrenzte Zahl solcher Photolithodrucke könnte durch das Min. Inst. d. Mont. Hochsch. Leoben (Prof. FRIEDRICH) bezogen werden, die Selbstkostenpreisberechnung ergab im Juni pro Netz, einschließlich guter Verpackung und Auslandporto, etwa 20.— S (4.— DM), seither sind Papierpreise und Porto gestiegen. Es ist beabsichtigt, das „Erweiterte WULFF'sche Netz“ verkleinert auf 5 cm Radius (etwa 29×29), mit kurzem Begleittext herauszubringen.

Prof. FRIEDRICH und cand. ing. G. STERK danke ich für Hilfe und Unterstützung bei der Schaffung des neuen Netzes, das meines Wissens in dieser Form sonst nicht erhältlich ist. Nach Mitteilung von Dr. KORITNIG (Göttingen) ist auf solche Netze in den „Intern. Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, 2, 1935, S. 623, Fig. 2a, aufmerksam gemacht worden (Anmerkung bei der Korrektur).

W. NOLL (Leverkusen): Neue Untersuchungen über den Faserbau der Asbeste

Mittels elektronenmikroskopischer, insbesondere stereoskopischer Aufnahmen (gemeinsam mit H. KIRCHER) wurde die Morphologie von Asbestfasern studiert. Die Faser des Chrysotilasbestes erweist sich als eine Hohlaser, diejenige der Hornblendasbeste — auch des Krokydolithasbestes — als Vollfaser. Der Hohlaserbau des Chrysotiles ist besonders an synthetischem Chrysotil gut zu beobachten. Die morphologischen Verhältnisse beim Chrysotil $Mg_3(OH)_4 [Si_2O_5]$ haben größte Ähnlichkeit mit denen beim Halloysit bzw. Metahalloysit $Al_2(OH)_4 [Si_2O_5]$.

Mit der Kapillarstruktur dieser beiden Minerale stehen Messungen der Sorptionskapazität und des Sorptionsvorganges an synthetischem Chrysotil und Halloysit (Metahalloysit) in Einklang. Die hohe Sorptionskapazität in Wasserdampfatosphäre (40 bzw. 25 g $H_2O/100$ g trockene Substanz) läßt sich rechnerisch nur unter Annahme von Kapillarkondensation deuten. Die Isothermen zeigen einen auf Kapillarkondensation zurückgeführten Steilanstieg in einem p/p_s -Bereich, der mit dem nach der THOMSON'schen Formel und der elektronenmikroskopisch ermittelten Kapillarenweite errechneten Wert größenordnungsmäßig übereinstimmt. Auch der zeitliche Ablauf der Sorption bei verschiedenem p/p_s spricht für Beteiligung von Kapillarkondensation bei der Sorption.

Die Morphologie der Asbeste wird aus der Struktur heraus gedeutet. Speziell für den Chrysotil wird die Vorstellung entwickelt, daß die Rohrwand der Hohlaser aus gebogenen 001-Schichtpaketen gebildet wird, deren Biegung durch nicht vollständige Übereinstimmung entsprechender Atomabstände in dem miteinander kondensierten Si_2O_5 - und Brucitnetz eines jeden Schichtpaketes zustande kommt. Für diese Vor-

stellung spricht u. a., daß der geometrisch aus den Abstands-differenzen berechnete Krümmungsradius in den Bereich der tatsächlich gemessenen Radien der Einzelfaser fällt.

Diskussionsbemerkungen

JAGODZINSKI ergänzt den Vortrag durch Hinweise auf röntgenographische Untersuchungen. CORRENS berührt das Problem Kaolinit, Antigorit und Chrysotil. HEIDE fragt nach der Ursache der Röhrenbildung. STRUNZ fragt, ob die Fasern auch spiralig aufgewickelt sein können. Weitere Bemerkungen: O'DANIEL, SPANGENBERG, RADEZEWSKI, LEONHARDT.

W. LINDEMANN (Erlangen): Kristallstruktur des γ -MgSiO₃

Darstellung durch Glühen von Talk auf Temperaturen von 800—1400° C. Es besitzt die Raumgruppe C_{2h}^5 —P 2_{1/n}. Die Lage der Atome im γ -MgSiO₃ ist bis auf die Veränderung des z-Wertes eines Magnesiumatoms dieselbe wie im Klinkenstatit. Die Umgebung dieses Magnesiumatoms ist verzerrt oktaedrisch. γ -MgSiO₃ nimmt nicht, wie bisher angenommen eine Zwischenstellung zwischen Enstatit und Klinkenstatit ein, sondern man hat nur einen monotropen Übergang γ -MgSiO₃ → Klinkenstatit.

P. RAMDOHR (Heidelberg): Untersuchungen am Bühleisen

Das bekannte gediegene Eisen aus Basalt hat eine erheblich andere und kompliziertere Geschichte, als bisher angenommen wurde. Der höher oder niedrigere Grad der Reduktion äußert sich besonders im Auftreten sonst ganz seltener oder neuer Titanminerale.

Diskussionsbemerkungen

HEIDE fragt nach der Erklärung für feinverteiltes Eisen in anderen Basalten.

HEINZ MEIXNER (Knappenberg, Kärnten): Über einige typomorphe Minerale aus den Ostalpen. (Lagerstättenuntersuchung der Österr. Alpine Montan Gesellschaft).

Daß die jetzt vielfach vernachlässigte „Mineraltopographie“ Grundlagen für aufschlußreiche genetische Zusammenhänge zu liefern vermag, wurde an Hand sämtlicher Ostalpen-Vorkommen der Minerale Lazulith, Pyrophyllit, Molybdänglanz, Scheelit, Beryll und Piemontit vorgeführt. Unabhängig von petrographischen Untersuchungen und Gliederungen, geologischen Kartierungen und tektonischen Deutungen ergeben sich insbesondere bemerkenswerte Beziehungen von „zentralgranitischen“ Gesteinen (bes. Aplitgranite) zu Gold- und tauben Quarzgängen, zu mineralisierten Nachbar-gesteinen (Amphibolit, Serpentin, Talkschiefer) und alpinen Kluftmineralparagenesen in den Hohen Tauern und Zillertaler Alpen, teilweise auch in den Raabalpen. Es muß festgehalten werden, daß zahlreichen anderen granitischen Gesteinskörpern, wie den Amphiboliten, Serpentin und Talkschiefern in deren Umgebung im Ostalpenraum (z. B. Gleinalpe, Seckauer und Schladminger Tauern, Silvretta, Ötztaler Alpen) solche P—Mo—W—Be-Mineralisationen völlig fehlen. Zum Schlusse wurde auf die schöne Parallele von Piemontit—Braunit—Alurgit-Vorkommen im Norden und Süden der Hohen Tauern (Radstädter bzw. Matreier Zone) in geologisch gleichartiger Stellung, wie auf die Analoga der Westalpen in Oberhalbstein und Piemont hingewiesen.

Diskussionsbemerkungen

An der Diskussion beteiligen sich HEIDE, STRUNZ und RAMDOHR.

H. V. PHILIPSBORN (Bonn): Über Calciumoxalat

Die Hydratstufe des tetrag. Calciumoxalats Weddellit (Name von C. FRONDEL und E. L. PRIEN, Amer. Ass. Adv. Sc. 95, 431, 1942. In H. STRUNZ Mineralog. Tab. 2 A. 1949 nicht aufgeführt) ist umstritten, weil man bisher kein Verfahren hatte, es rein darzustellen. Nach meinen Versuchen erhält man reinen Weddellit, wie folgt: 500 ccm menschlicher Harn werden bei ZT mit 25 ccm n/20 Amoxalat versetzt. Innerhalb der ersten 10 bis 15 Minuten fällt nur Weddellit aus, in sehr flachen tetrag. Dipyramiden 10 μ groß, gleich den „briefumschlagförmigen“ Kristallen des natürlichen Harnsediments, im medizinischen Schrifttum „Quadratoktaeder“ genannt. Anschließend bilden sich flachellipsoidische sphärolithische, bündelige Aggregate von Whewellit, gleich dem „biskuitförmigen“, „sanduhrförmigen“ Calciumoxalat des natürlichen Harnsediments. Identifizierung als Whewellit (Calciumoxalat-Monohydrat mkl.) kristallographisch und röntgenometrisch. Läßt man Weddellit zu lange in der Lösung, dann erhält man zwar größere Kristalle, doch sind sie meistens gerundet, es sind Lösungsformen mit der Symmetrie $A_4 \perp E$. Bei 80° fällt nur Whewellit in den beschriebenen Formen aus.

Die Untersuchung des Weddellits ergab: 1. Ein Teil des H_2O -Gehalts hat offenbar zeolithischen Charakter, vgl. Analysentafel, und zwar erfolgt die Wasserabgabe und -aufnahme so leicht, daß richtige Werte nur bei äußerster Sorgfalt in der Probenahme erhalten werden. A. FREY-WYSSLING, der (Diss. Zürich 1925, Stoffausscheidungen usw. 1935) 3 Mol H_2O angibt, teilte mir auf Anfrage mit, daß er z. Z. seine früheren Ergebnisse nachprüfen ließe, und schreibt: „... finden wir, bei unseren Strukturuntersuchungen, daß wahrscheinlich 3 H_2O im Gitter vorhanden sind, von denen jedoch eines vermutlich zeolithisch gebunden ist, woraus sich die vielen Analysenresultate zwischen 2 und 3 ergeben.“ 2. Optik: $N_O = 1,526$, $N_E = 1,547$, $N_E - N_O = 0,021$; $N_E - N_O = 0,021$ wurde überdies an prismatischen Kristallen in Zellen von Commelina gemessen. F. A. BANNISTER (Disc. Rep. 13, 60, 1936) und E. L. PRIEN und C. FRONDEL Journ. of Urology 57, 968, 1947 geben an: $N_O = 1,523$, $N_E = 1,544$, $N_E - N_O = 0,021$. A. FREY-

theoretisch			analytisch		
CaO	H ₂ O	MolH ₂ O	CaO	H ₂ O	
34,2	22,0	2,00			
34,1	22,2	2,03		22,3	4
33,9	22,5	2,06	33,9	22,5	
33,8 ⁵	22,7	2,09			
33,7	23,0	2,12 ⁵	33,7		3
33,6	23,2	2,15 ⁵	33,6		
33,5	23,5	2,18			
33,4	23,7	2,21			
33,3	23,0	2,24			
33,2	24,2	2,27			
33,1	24,5	2,30			
33,0	24,7 ⁵	2,33	33,0	24,7	2
32,9	25,0 ⁵	2,37 ⁵	32,9	24,9	
32,8	25,2 ⁵	2,40			
32,7	25,5 ⁵	2,43			
32,6	25,8	2,47			
32,5	26,0	2,50	32,4		
32,4	26,2	2,53	32,3	26,3	1
32,3	26,4 ⁵	2,57		26,4	
32,2					

1. Probe über H_2O aufbewahrt.
 2. offen im Zimmer gestanden.
 3. bei ZT über Kieselgel.
 4. bei 105—110° getrocknet.
- H_2O -Best. von W. HENDKE, Chem. Inst. d. Univ. Bonn, CaO -Best. vom Verfasser.

WYSSLINGS andere Werte dürften unrichtig sein. $G = 1,99$, bestimmt in schwerer Lösung mit Zentrifuge, in Übereinstimmung mit F. A. BANNISTER und E. L. PRIEN und C. FRONDEL. 3. Die Umwandlung von Weddellit in Whewellit erfolgt in siedendem Wasser und trocken bei Temperaturen über 110°, es entsteht eine orientierte Verwachsung beider Phasen. Zunächst bilden sich Schnüre von Whewellit, die einander parallel aber zur Dipyramidenkante (111) : (11 $\bar{1}$) im spitzen Winkel liegen. Der tetrag. Symmetrie entsprechend entwickeln sich zwei Systeme solcher Schnüre, die senkrecht zu einander angeordnet sind. Beim Drehen des Präparats werden beide Systeme wechselnd besonders deutlich sichtbar. Bei zunehmender Umwandlung erhält man ein netzartiges Aggregat von Whewellit von der äußeren Form des Weddellits. 4. Läßt man Weddellit längere Zeit in siedendem Wasser, dann bilden sich Whewellit-Einkristalle in den bekannten Formen: prismatisch beidseitig zugespitzt, herzförmige Zwillinge u. a.

Das von F. A. BANNISTER beschriebene Vorkommen von Weddellit im Tiefseesediment des Weddell-Meeres ist nicht das erste, P. HARTING (Het mikroskoop Utrecht 1848) bildet tetrag. Kristalle von Calciumoxalat aus Guano ab. — Mehrere Veröffentlichungen in Vorbereitung. Historisches in meinem Beitrag in Bd. 4 Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Frankfurt/M. 1952.

TH. ERNST und D. MARSAL (Erlangen): **Probleme des Phasenüberganges Anhydrit-Gips in wässrigen Lösungen**
(vorgetragen von TH. ERNST)

Die Druckabhängigkeit des Umwandlungs-Punktes Anhydrit : Gips in wässrigen Lösungen wurde theoretisch untersucht und die Abhängigkeit dieser Umwandlung von der Dichte der umgebenden, wasseraufnehmenden bzw. -abgebenden Phase diskutiert. Ferner wurde der Einfluß von Alkalisulfat, Alkalisilikat und Schwefelsäure auf den Umbildungs-Prozeß experimentell ermittelt und die Kinetik des Phasenüberganges Anhydrit-Lösung experimentell und theoretisch untersucht.

Diskussionsbemerkungen

CORRENS weist darauf hin, daß es noch nicht gelungen sei, bei 42° C Gips in Anhydrit umzuwandeln. H. BORCHERT betont, daß primär stets Gips entsteht, spätere Umwandlung in Anhydrit geschah evtl. in gesättigter NaCl-Lösung.

HELMUT STÜTZEL (Düsseldorf-Heerd): **Olivin als feuerfester Stoff**

Das Magnesiumorthosilikat Forsterit mit dem Schmelzpunkt 1900° ist als reiner Rohstoff zu selten, als Mischkristall mit Eisenorthosilikat Fayalit, den Olivinen, in Gestalt der Dunite Norwegens, Rußlands, Nordamerikas aber für technische Zwecke in großer Menge gewinnbar. Derartige Olivingesteine können nach V. M. GOLDSCHMIDT (1925) durch Zusatz von Magnesiumoxyd zu feuerfesten Steinen und Massen verarbeitet werden, deren Eigenschaften und Verwendung genauer besprochen wurden. Der Olivin des Gesteins soll zu etwa 90% aus Forsterit bestehen. Der Magnesiumoxydzusatz bewirkt, daß Nebengemengteile wie Enstatit und Serpentin sowie das Kieseldioxyd des Fayalitanteils im Olivin zu Forsterit werden, und daß das Eisenoxyd des Fayalits sowie Magneteisenerz des Gesteins in den gleich Forsterit hochfeuerfesten Spinell Magnisioferit übergeführt werden. Auch kann das Naturgestein als gesägter Formstein sowie als silikose-ungefährlicher Formsand verwendet werden. Forsterit-Stampffutter ist aussichtsreich für Hochfrequenzöfen zum Erschmelzen von Chrom- und Manganstählen wie von Verfasser in Stahl und Eisen 69, 1949, 403—405 erörtert wurde.

Diskussionsbemerkungen: RAMDOHR.

JULIUS HESEMANN (Krefeld): **Das Ruhrkarbon als Metallprovinz**

Das Ruhrkarbon mit seinen Gangerzen wird als große, von der Ruhr bis an das nördliche Westfalen reichende Lagerstättenprovinz aufgefaßt. Da sie lediglich durch das Blei-Zinkerz-Stockwerk repräsentiert wird, legt diese Eintönigkeit den Gedanken an fortlaufende Wechselbeziehungen zwischen der Größe des oberkarbonen Beckenraumes und seiner Ausfüllung, der aktivierten Magmenmasse, dem Ausmaß der Faltung und der Menge der Minerallösungen nahe. Für den Aufstieg und die Anreicherung der Minerallösungen ist nicht nur die Kreuzung der großen Quersprünge mit den Sätteln, sondern auch deren Queraufwölbung maßgebend. Eine enge Bindung der Vererzung an verschiedene Einzelakte der asturischen Phase und die Aufeinanderfolge der Paragenesen Quarz—ZnS—PbS, ZnS—PbS-Schwefelkies-Baryt-Calcit und Schwefelkies mit PbS—CuFeS₂ ist bezeichnend. Krusten- und Gelstrukturen häufen sich in den jüngeren Phasen, in denen sich auch Melnikowit und Schalenblende finden. Eine Ausscheidungstiefe von 3000 m, ein Tiefenbereich der Pb—Zn—Erzzone von über 700 m, schwache Rejuvenationen deuten auf spätmeso- bis epithermale Bildungsbedingungen hin.

Diskussionsbemerkungen: WÜSTER, RAMDOHR.

A. PILGER (Krefeld): Geologisch-lagerstättenkundliche Verhältnisse des Blei-Zink-Erzganges von Auguste Victoria in Marl-Hüls

Der Blei-Zink-Erzgang der Zeche Auguste Victoria in Marl-Hüls (Westfalen) ist unter den zahlreichen Anzeichen und Vorkommen von Gangerzen im Ruhrkarbon das bedeutendste. Drei tektonische Beanspruchungsformen haben alle Einfluß auf die Entstehung des Ganges. Der Sattel bildet im Sinne von A. STAHL die vorgezeichnete Struktur. Der Sprung, durch Zerrung entstanden, bietet die nötigen Hohlräume für Aufstieg und Ausscheidung der hydrothermalen Schwermetallösungen. Die Blattverschiebungen erwirken eine nochmalige Auflockerung des Untergrundes, so daß wieder die Erzlösungen von unten her aufsteigen können.

Die im Blumenthaler Sprung aufgestiegenen und seinem Streichen und Einfallen parallel laufenden Erzzüge vertreten die 1. Generation. Und zwar ist eine dreifache Gliederung zu erkennen, 1. vertikal, 2. horizontal-streichend, 3. horizontal-querschlägig.

Blumentahler Sprung und 1. Generation werden von Blattverschiebungen geschnitten und versetzt. Auf diesen steigt die 2. Generation auf.

Eine unbedeutende 3. Generation auf zentimeterschmalen Klüften bringt die letzten hydrothermalen Aufstiege aus der Tiefe, zeigt aber auch Umlagerungen aus älteren Generationen.

Nichts deutet dagegen auf sekundäre, laterale und deszendente Zuführung von Erzlösungen hin. Nach der Entstehung des Ganges sind bis in jüngste Zeit Schwerspat und Kalkspat fortgeführt und neu abgesetzt worden, während die Sulfide in nur geringem Umfange verlagert wurden. Die zahlreichen Mineralneubildungen haben im wesentlichen mit der Gangbildung nichts mehr zu tun.

Der Erzgang kann mit einiger Wahrscheinlichkeit altersmäßig in die stefanische Stufe des Oberkarbons eingeordnet werden.

FRIEDRICH BUSCHENDORF (Clausthal): Mineralverteilung und -paragenese auf dem Erzgang der Zeche Christian Levin bei Essen-Borbeck

Die Ergebnisse einer seit Ende 1948 laufenden montangeologischen Bearbeitung des Erzganges Christian Levin und seiner Umgebung durch M. RICHTER und den Vortragenden, die ausführlich in der 2. Lieferung der Ersten Monographie aus der vom Lagerstättenausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. in Gemeinschaft mit den Geologischen Landesanstalten des Bundesrepublik Deutschland herausgegebenen Schriftenreihe „Monographien der Deutschen Blei-Zink-Erzlagerstätten“ behandelt werden, lassen sich in nachstehendem genetischen Gesamtbild zur Darstellung bringen: Die im Verlaufe der asturischen Faltung des Ruhrkarbons sich herausbildende N 40—50° W streichende Grabenzone zwischen dem Vondern- und Osterfeldersprung einerseits und der Prospersprungzone andererseits gibt der latent gebliebenen magmatischen Unterschicht die Möglichkeit zur Entspannung leichtflüchtiger Bestandteile in Form von Mineralthermen von anfänglich nach dem Auftreten von Dickit um 250° liegenden Temperaturen.

Diese führen auf dem Prospersprunge zu einer auf dem Nordflügel des Leviner Sattels konzentrierten Vererzung, bei gleichzeitiger Verkieselung, Pyritisierung, schwacher Karbonatisierung und Kaolinisierung des Nebengesteins.

In der mesothermalen Frühphase erscheinen Quarz, Dolomit, Zinkblende I, Kupferkies und Pyrit, in der meso- bis epithermalen Phase gefolgt von weiterem Quarz, viel Bleiglanz, wenig Zinkblende II, Pyrit und Kupferkies, viel Markasit z. T. auch Melnikowit sowie endlich Schwerspat und Kalkspat, z. T. in Skalenoebern.

Die Thermalzufuhr hält während jüngerer Vertikalbewegungen im Gangraum noch an. Unter tele- bis epithermalen Bedingungen werden unter Mischung mit dem Grundwasserstrom der ehemaligen Rotliegendoberfläche neben Bleiglanz und Markasit vorwiegend Schwerspat und auf Fiederspalt in diesen Kalkspat (z. T. flache Rhomboeder vom Freiburger Typ) abgelagert.

Letzte Lösungsreste dieser Phase bringen im Gefolge von O—W bis N 65° W gerichteten schwach nach W verwerfenden Blattverschiebungen nur noch geringe Umlagerungen der Gangsubstanz mit sich.

Es wäre denkbar, daß zur Zeit der abklingenden Thermalitätigkeit bereits ein gewisser Solefluß in den Grundwasserstrom gelangte und zu Umlagerungen im Sinne der für die Beurteilung oberflächennaher Blei-Zink-Erzlagerstätten sehr wertvollen chemischen Reaktionserklärungen von E. SEELIGER und FR. LIETZ Veranlassung gab. Sicher wurden diese Vorgänge aber nach der Cenomantransgression und Kreideüberlagerung unterbrochen und lebten erst wieder auf oder traten überhaupt erst ein, als der tiefer vordringende Bergbau die Zirkulation gewissermaßen artesisch gespannter Wässer ermöglichte.

Im Vergleich zu Hüls entspricht die Leviner Paragenese in der primären Hauptphase der 1. Generation HESEMANN und PILGER's mit dem obersten Bleiglanzstockwerk. Die jüngere Mineralisation dürfte mit der Hülsener 2. Generation zu parallelisieren sein. Erzzufuhr in einer Hüls analogen 2a-Generation war bisher nicht zu beobachten.

Es möge im Hinblick auf die Harzer Erzprovinz, etwa das Lauterberger Gebiet oder den Engelsburger Gang bei St. Andreasberg auf die große vertikale Teufenerstreckung der Schwerspat- bzw. Schwerspat-Bleiglanzmischzone auf Christian Levin hingewiesen werden, die besagt, daß in den genannten Harzer Gebieten das Bleierzstockwerk, was zum mindesten auf dem Engelsburger Gang zu erwarten ist, noch weit unter den bisher vom Bergbau erreichten Teufen liegen muß, wobei zu berücksichtigen ist, daß im Harz, besonders am westlichen Harzrand, ein schärferes Teufeskoping vorliegt.

KARL PATTEISKY (Bochum): Die Julia-Constantin Querstörung als Bleiglanz-Schwerspaterzgang

Die Störung gehört zu den größeren Einheiten dieser Art. Sie ist zu Ende der Hauptfaltung des Ruhrkarbons augenscheinlich durch schräge Abwärtsbewegung als Horizontalverschiebung entstanden. Der größte Seigerverwurf des Südwesttrums beträgt 150 m, die größte Kluftbreite 7—8 m.

Zwischen den in die Kluft gefallen Kohlengebirgsstrümmern fehlt das verharnte Gereibsel, das sonst solche Störungen ausfüllt. An seine Stelle treten Erz- und Mineralausscheidungen. Daraus ergibt sich der Schluß, daß die Mineralisierung durch aufgedrungene hydrothermale Lösungen bereits zur Zeit des Stefans eingesetzt hat.

Die erste Vererzung beginnt in ihrer „Bleiglanzteufe“, insbesondere am liegenden Salband an den Karbongesteinen mit einer Bleiglanzausscheidung. Ihr folgt eine weit mächtigere Schwerspatbildung.

Eine zweite Bleiglanzvererzung zeigt nach Oktaederflächen abgeschrägte Würfel. Bei ihr fehlt der Schwerspat. Auf den Bleiglanz folgt ein Pyritüberzug und schließlich ein durchscheinender Kalzit mit nach einer Kristallkombination abgestumpften Rhomboederkanten. Darüber folgen fast undurchscheinbare, sehr flache Kalzitrhomboeder, welchen diese Kombination fehlt; sie kleiden die offen gebliebenen Drusenräume aus. Die Pyrit- und schließlich Markasit-Überzüge der Kalzitdrusen sind wahrscheinlich deszendente.

Nördlich des Gelsenkirchener Sattels, im Felde der Zeche Julia, wölbt sich die Bleiglanzteufenzone auf ein höheres Niveau empor. Das gleiche ist augenscheinlich auch im Süden am Nordflügel des Wattenscheider Sattels im Felde der Zeche Constantin der Große der Fall. Auf der Zeche Julia fand man auf der 642-m-Sohle eine andere, jedenfalls tiefer stehende Vererzung vor, welche durch Quarz und Ankerit gekennzeichnet ist.

Ebenso wie sich im Sinne dieses „primären Teufenunterschiedes“ eine Verschiedenheit der Vererzung nach der Tiefe hin ergibt, so kann man auf Julia einen analogen „Vererzungsunterschied“ vom Hauptgang gegen die ihn seitlich begleitenden Parallelspalten hin feststellen. Der Quarz-Ankeritbildung im Hauptgang folgen zunächst eine Zinkblendekluft und weiterhin Bleiglanz- und dann Schwerspat-Spaltenausfüllungen.

In dem durch die Drusenräume gebildeten Netz von Hohlräumen steigt aus der Tiefe eine kurz als „fossil“ bezeichnete Salzsohle mit juvenilen Gasen (Kohlensäure, Stickstoff, Helium und andere Edelgase) auf. Es ist anzunehmen, daß sie ähnlich wie die Gase der „Hitze Klüfte“ bei Badgastein aus der Tiefe Emanation mitbringen.

Diskussionsbemerkungen

RAMDOHR stellt Ansichten von SEELIGER zur Diskussion, die jedoch nicht vorbehaltlos angenommen werden. H. BORCHERT berührt das Problem des Zusammenhangs zwischen dem Erzvorkommen und einem Magma. BUSCHENDORF geht auf die Frage des Einflusses der Sole ein. Es wird ausgeführt, daß eine Entscheidung über die Lokalisierung des erzliefernden Magmaherdes nicht gegeben werden können. LIETZ weist auf die Methode der Spurenanalyse im Zusammenhang mit den diskutierten Entstehungsfragen hin. EHRENBURG betont ebenfalls die magmatische Natur der Erzlager. BUSCHENDORF diskutiert die Silberverteilung. Nach RAMDOHR stellt der Cd-Gehalt der Zinkblende kein Kriterium für deren Bildungsbedingungen dar. TRÖGER vertritt die Ansicht, daß die Erze aus einem granitischen Magma stammen. Auch EHRENBURG geht auf die Frage des Cadmiumgehaltes der Zinkblende ein. PATTEISKY erörtert die Frage des Alters der Vererzung. Kurze Bemerkungen von PILGER und WÜSTER beschließen die Diskussion.

F. L. KÜHLWEIN (Essen): **Möglichkeiten zur Gewinnung von Schwefelkies aus Kohle**

In einigen Ländern wird Schwefelkies aus Stein- und Braunkohlenlagerstätten gewonnen, was in England im Gegensatz zu Deutschland nach dem Krieg in stärkerem Maß fortgesetzt wurde. Dies ist auch notwendig, um die Engpässe bei Schwefelsäure und Elementarschwefel zu überwinden.

Der Schwefel tritt in der Kohle organisch, als Sulfat und Sulfid auf. Nach der Entstehung ist beim Schwefelkies, der als Melnikowit, Markasit oder Pyrit auftreten kann, syngenetische und epigenetische Bildungsweise zu unterscheiden. Die syngenetischen feinkörnigen Konkretionen verbleiben bei der Aufbereitung in der Kohle, die dann in der Regel reich an organischem Schwefel ist — von Ausnahmen wie bei der Arsa-Kohle abgesehen. Der epigenetische Schwefelkies von Spalten und Klüften läßt sich aus Fein- und Flotationsbergen gewinnen in denen er sich anreichert.

Um wirklich große Mengen zu erfassen, muß man die vollkommene Aufbereitung auf hochprozentige Konzentrate mit über 40% S bei unter 6% C verlassen und Vorprodukte in einfacher Weise mit Rinnen, Pulsator- und Schwingsetzmaschinen mit 20—30% S gewinnen, für die man die Abröstverfahren umstellen müßte, wenn man nicht besser gleich zur Vergasung schreitet und H_2S statt SO_3 erzeugt, wofür heute manche Wege offen stehen.

Diskussionsbemerkungen

SILBERSTEIN fragt, ob der Schwefelkies in der Kohle planmäßig auf Nebenmetall untersucht ist. Bei einer kolloidalen Entstehung müßten solche vorhanden sein.

W. FINN (Rheinhausen): **Zusammenhänge zwischen dem strukturellen Feinbau der Stoffe und ihrem Verhalten im Flotationsprozeß**

Die bisherigen theoretischen Beurteilungen des Flotationsvorganges erfolgten hauptsächlich nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten. Erforderlich ist aber auch die Berücksichtigung des strukturellen Feinbaues der flotierenden Stoffe, insbesondere der Mineralien.

Jede Mineraloberfläche erhält primär durch den Aufbau des Kristallinnern ihre Eigenschaften. Die Kraftfelder an den Oberflächen ergeben sich aus den Bindungskräften im Innern, wenn auch nur Teilbeträge an den Oberflächen frei vorliegen. Je nach den Indizes der Flächen ergeben sich unterschiedliche Fehler. Für die Flotation ist bedeutsam, daß

1. bei einer Mineraloberfläche die Art der dort vorhandenen Kraftfelder, die ihrerseits von den vorhandenen Bindungskräften abhängig sind, maßgeblich für Hydrophobie und Hydrophilie der Fläche ist. Ionenbindung ergibt andere Kraftfelder als die metallische Atom- oder VAN DE WAALS-Bindung. Bei Ionenbindung herrscht im allgemeinen Hydrophilie vor, d. h. leichte Benetzbarkeit durch das polare Wasser, bei nur VAN DE WAALS-Kräften an den Oberflächen umgekehrt Hydrophobie. Die Atom- und metallische Bindung steht dazwischen,

2. daß die jeweils vorhandenen Kraftfelder auch die Anlagerungsfähigkeit von Kohlenwasserstoffen sehr stark beeinflussen. Kohlenwasserstoffe sind als Sammler für die Filmbildung auf den Mineraloberflächen und zur Luftblasenhaftung nötig. Unpolare Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine bevorzugen Oberflächen mit neutralen Flächen, polare Kohlenwasserstoffe, zu denen die meisten der neueren chemischen Sammler gehören, dagegen Oberflächen mit polaren aktiven Kraftfeldern.

Beispiele für die leichte Flotation mit neutralen Kohlenwasserstoffen sind: Graphit, Molybdänglanz, Schwefel, Talk, Edelmetalle und gewisse Kohlearten.

S nichtgitter und nach innen abgesättigte Molekülkomplexe, die ebengenannte Mineralien in ihrem Feinbau kennzeichnen, ergeben inaktive Flächen und die leichte Flotierbarkeit mit Neutralölen. Graphitische Verkokungsprodukte und anthrazitische Kohlen nähern sich im Verhalten dem Graphit und flotieren ebenfalls leicht. Abweichungen für dieses Verhalten, die beim Kaolin und anderen Schichtgittermineralien, dem „amorphen“ Graphit, bei den wenig inkohlten Kohlearten vorliegen, lassen sich aus der Struktur und den vorhandenen aktiven Bezirken erklären.

Außer bei Schwefel ist auch bei Jod und As_2O_3 die Hydrophobie und gute Flotierbarkeit mit Neutralölen aus der Feinstruktur abzuleiten. Die Flotation der Blattspalter-Mineralien, welche aktive Flächen besitzen, erfolgt besser mit polaren Sammlern (anionischer und kationischer Art). Das gleiche gilt für die leichten und schweren Silikate.

Bei den Faserspaltern, die ebenfalls mehr oder weniger große inaktive Flächen besitzen, zeichnen sich die Asbestarten durch ihre große Flotierbarkeit aus. Ihr leichtes Mitflotieren stört häufig, falls sie mit anderen zu flotierenden Mineralien vergesellschaftet auftreten.

Bei reinen Edelmetallen kann die Hydrophobie und das gute Flotierverhalten mit Neutralölen aus dem metallischen Aufbau und dem inerten Charakter der Oberfläche abgeleitet werden.

Sulfidische, As- und Sb-haltige Erze (Glanze und Kiese) wurden früher häufig mittels schwach polarer Kohlenwasserstoffe flотиert, heute allerdings durchweg mit Xanthaten, also stark polaren Kohlenwasserstoffen. Für das zwiefache Verhalten dürfte wahrscheinlich das gleichzeitige Zusammenvorkommen von Ionen-Bindung mit merklich metallischer und anderer Bindung verantwortlich gemacht werden müssen.

Die Beobachtung der Feinstruktur ist auch bei anderen neueren flotationstheoretischen Arbeiten zu verfolgen: hingewiesen sei auf GAUDIN/Amerika und R. BACHMANN/Deutschland — Salzflotation —.

Diskussionsbemerkungen

NEUHAUS weist darauf hin, daß die Bindungsarten in den Kristallen sehr komplex sein können, so daß man eine Selektivität der Sammleranlagerung nach Netzebenen, einzelnen Gitterrichtungen, ja einzelnen Bausteinen erwarten und berücksichtigen sollte. Ein und derselbe Sammler kann sich demgemäß auf einzelnen Kristallflächen, Gitterrichtungen, Kristallbausteinen positiv, auf anderen weitgehend negativ verhalten. Dieser Gesichtspunkt wird an Hand des GRIMM'schen Bindungsdreiecks ausführlich diskutiert. Auf die eigenen diesbezüglichen Arbeiten wird verwiesen.

GERHARD REHWALD (Aachen): Möglichkeiten der Anwendung des Mikroskops zur Vorklärung von Aufbereitungsfragen

Bedeutung der Flotation, die einerseits für arme und feinverwachsene Erze anwendbar ist, andererseits eine gewisse Mindestzerkleinerung verlangt.

Flotation ist, technisch gesehen, ein mechanisches Trennverfahren, dessen Grundlagen und Ergebnisse daher durch mikroskopische Untersuchung der Roherze und der Aufbereitungsprodukte festgestellt werden können. Für die Untersuchung der Aufbereitungsprodukte ist vorher eine Korngrößen-Unterteilung durch Siebung bis 40μ und durch Sichtung unter 40μ , zweckmäßig auch eine Konzentration, erforderlich. Hierfür wurde in Nordamerika der Infrasisizer und der Superpanner entwickelt. Die erzeugten einzelnen Faktoren werden in Bakelit eingebettet, angeschliffen und poliert.

Es ergeben sich im wesentlichen drei Aufgaben:

1. Feststellung der mineralogischen Zusammensetzung des Rohhaufwerks, die Aufgabe des Mineralogen ist.
2. Verwachsungsart der einzelnen Komponenten. Das ist Gemeinschaftsarbeit des Aufbereiters und des Mineralogen, da mineralogische und aufbereitungstechnische Definitionen sich nicht decken.
3. Reaktion des Erzes auf das angewendete Aufbereitungsverfahren und Auswahl des zweckmäßigsten Verfahrens. Das ist Aufgabe des Aufbereiters, da hierzu langjährige Erfahrung gehört.

Zum Schluß wird kurz auf die heutigen Verluste normaler Aufbereitungen hingewiesen und ihre Größenordnung an einem Beispiel erläutert.

H. EHRENBURG (Meggen): Die Messung der Reflexionsindikatrix von Erzen mit dem UR-Tisch

Das Reflexionsvermögen RV anisotroper absorbierender Mineralien kann mit dem Spaltnikrophotometer nach M. BEREK (Fortschritte der Mineralogie usw. 22 (1937) 34) oder mit der Photozelle (ebenda S. 40) gemessen werden. Bei Planschliffen erhält man jeweils nur die für die zufällige Schnittlage des Minerals im Anschliff gültigen RV-Werte. Um das RV für alle Raumrichtungen zu erhalten, benutzt Verf. an Stelle einer großen Zahl verschieden orientiert geschliffener Planschliffe einen in Halbkugelform geschliffenen Einkristall. Schleifen und Polieren der Halbkugel mit einer Genauigkeit von einem Mikron für den Radius erfolgt wie die Herstellung optischer Linsen. Die Halbkugel wird auf einem Universal-Drehtisch für Anschliffe (vgl. H. EHRENBURG, Ein neuer Universaldrehtisch für Anschliffe und seine Anwendungsmöglichkeiten, Zeitschr. für Erzbergbau und Metallhüttenwesen III (1950) 65) montiert und so justiert, daß der Halbkugelmittelpunkt mit dem Mittelpunkt der Drehachsen des Tisches zusammenfällt, wodurch in allen Azimuten der Tischstellung stets senkrechter Lichteinfall gewährleistet ist. Der Kippwinkelbereich von beiderseits 63° um A_4 ermöglicht bei geeigneter Orientierung der Halbkugel die Erfassung der vollständigen Indikatrix.

Mißt man weiter mit einem elliptischen Analysator die Elliptizität der reflektierten Schwingung (vgl. M. BEREK, l. c. S. 18) in zwei verschiedenen Einfallsmitteln, so läßt sich die Indikatrix für n und k bestimmen. Als Beispiel wurde die Reflexionsindikatrix von rhombischem Kupferglanz im Na-Licht gebracht. Eine ausführliche Arbeit erscheint in der Zeitschr. für Erzbergbau und Metallhüttenwesen.

Zur Diskussionsbemerkung von M. TH. MAKOWSKY betr. elliptischen Analysator ist darauf hinzuweisen, daß das kompensierende Glimmerplättchen des Analysators in seinem Gangunterschied der Elliptizität der reflektierten Welle zur Erreichung einer scharfen Kompensation angepaßt sein muß.

WALTER FISCHER (Idar-Oberstein): Das Problem der Achatbildung

Nach einer kritischen Würdigung der neuen Achat-Theorien von J. HEROLD (1949) und der auf Beobachtungen R. NACKEN's (1948) fußenden von K. SCHLOSSMACHER (1950) entwickelt der Vortragende in Anlehnung an die Beobachtungen von O. M. REIS (1916—1918) und B. v. FREYBERG (1927) Vorstellungen, die dem geologischen Vorkommen der Achatmandeln besser Rechnung tragen. Mit REIS wird die Füllung der Mandeln auf wiederholte Diffusion kieselsäurehaltiger Lösungen in ursprüngliche Blasenräume zurückgeführt, die Kieselsäure aus der Zersetzung der Melaphyrgemengteile durch vulkanische Gase und hydrothermale Wässer hergeleitet. Im Gegensatz zu R. E. LIESEGANG (1915) wird angenommen, daß die ursprüngliche Füllung der Mandeln nicht als Kieselgel vorlag, sondern bei jedem Eindiffundieren von Lösungen in der Regel sofort eine kristalline Form der Kieselsäure ausgeschieden wurde, da beim Umstehen von Opal, der nur gelegentlich in größeren Massen in Achatmandeln vorkommt, keine lagenweise Ausscheidung parallelorientierter Chalcedonfasern beobachtet wurde, wie sie für die Achatschichten typisch ist. Konzentrationsunterschiede, Unterschiede

von Druck, Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration, Gegenwart von Lösungs-
genossen erklären die Mannigfaltigkeit der Ausbildungsformen der Achatlagen und
finden in NACKEN's Beobachtungen eine Stütze.

Diskussionsbemerkungen: VON PHILIPSBORN, HEIDE, TRÖGER.

O. M. FRIEDRICH (Leoben): **Zur Genesis ostalpiner Spatmagnetit- und Talklager-
stätten**

Spatmagnetit und Talk bilden wichtige, lohnend bauwürdige Vorkommen, zum
Teil weltwirtschaftlich bedeutende Großlagerstätten. Auf einigen nur Magnetit, auf
anderen nur Talk, in mehreren beide nebeneinander bauwürdig vorhanden, daher ge-
meinsam zu besprechen. Daneben noch andere Talkvorkommen, so an Serpentinränder
gebunden (Hirt) und in Gesteinen der Tauernschieferhülle (Hofgastein, Fusch).

1. Hauptfrage: Entstanden diese Lagerstätten sedimentär oder metasomatisch?
Beide Arten im Schrifttum verfochten. REDLICH und PETRASCHECK für Metasomatose,
ROHN, LEITMEIER, THURNER für sedimentär, SCHWINNER für deszendente unter Mit-
wirkung des Grundwassers. Sondervorgang, müßte bei sedimentärer Bildung an Kalke
bestimmten Alters gebunden sein: Veitsch nach Metz oberes Visé, Sunk ebenfalls
Karbonkalk, Entacher im Saubergerkalk = oberstes Unterdevon, in Leogang nach
PETRASCHECK noch Basisbrekzie der Trias und Zumpenell und Stiereck ebenfalls Trias-
kalk, Millstätteralm entweder Altkristallin (Marmor) oder vielleicht sogar Trias. Daher:
nicht niveaubeständig.

Auch Lagerstättenform spricht gegen sedimentäre Bildung, da nicht schichtig.
Verzahnt mit Kalk, so in Veitsch, Inschlagalm und Stangensattel. Hier deutliche Ver-
erzungsfolge: Fe-Dolomit, dann nach tekt. Zerbrechung Magnetit, darauf Dolomit-
spat. Daher metasomatisch und nicht sedimentär.

2. Hauptfrage: Ist die Magnetit-Talkbildung ein Glied der Eisenspatvererzung
oder nicht?

Ebenfalls beide Meinungen vertreten. In beiden Lagerstätten sowohl Mg wie Fe,
auch in der Größenordnung durchaus vergleichbar. Eisenreiche Magnesite bilden Über-
gangsglieder (Thurnhof bei Flachau). Angel: Mg und Fe geochemisch verwandt, tren-
nen sich nicht (siehe aber dichter Magnetit von Kraubath, oder Art fraktionierter
Fällung). Gefüge in beiden Lagerstättengruppen vergleichbar, aber bei FeCO₃ kein
Pinolit, Bändererze in beiden. Keine Magnetitgänge (weiches, oft talkiges Nebenge-
stein!). Fe- und Mg-Lagerstätten in der N Grauwackenzone nach Metz durch norische
Überschiebung getrennt. Wahrscheinlich beides Teile eines Großvorganges und durch
P—T-Bedingungen unterschieden.

3. Hauptfrage: Alter der Mg-Vererzung. Schwinner: variszisch, Angel: gleich
Gleinalmkristallisation, daher Karbon. Bei Leogang und Ortler aber noch Trias um-
gewandelt: daher wahrscheinlich alpidisch, aber noch ungeklärt, ob früh alpidisch und
eigener Vorgang oder doch zur ostalpinen Hauptvererzung selbst gehörend. Gewisse
selbständige Züge. Der Zusammenhang Magnetit-Talk über Oberdorf, Jassing, zu
reinen Talklagerstätten wie Mautern und Rabenwald ist lückenlos. Von diesen weiter
über Schellgaden zum Typus Greiner und von hier zu Talk in Kalkglimmerschiefer:
Fusch und Hofgastein, damit wieder alpidischer Kreis und Zusammenhang mit Tauern-
kristallisation.

4. Hauptfrage: Erzsponder und Erzbringer.

Hier prallen Gegensätze scharf aufeinander, denn a) Gabbro, Diabas (REDLICH)
und Amphibolite, Eklogite und Serpentin (SCHWINNER) als Stammagma angesehen.
b) Der andesitische Magmatismus der Südalpen von PETRASCHECK dafür genannt.
c) Serpentinisierung von Ultrabasiten bei der Gleinalmkristallisation, Angel. d) Zen-
tralgranit nach WEINSCHENK und Kristallisationshöfe der Tauernkristallisation von
CLAR und dem Verfasser. Was führt weiter?

Geochemisch sind Mg, Cr, Ti, P und auch Fe basische Elemente. Aber Peridotite
weltweit verbreitet, doch Magnetit-Talk nur selten, daher nicht direkt abzuleiten, son-
dern besondere Bedingungen.

Typomorphe Minerale: Talk, Leuchtenbergit-Grochaut, Tremolit und Epidot sind alle typisch erststufig. Rolle des Magnesits noch ungeklärt, doch gibt das Molvolumen Hinweise. Dieses beträgt für $\text{CaCO}_3 = 73/53$, für Dolomit $= 64/67$ und für Magnesit $55/70$ (H. MOHR), daher druckempfindlich und hoher Druck fördert Metasomatose. Dies ist auch für Teufenfortsetzung der Lagerstätten wichtig. Der Druck förderte auch die Kristalloblastese = Pinolithbildung usw.

Räumliche Anordnung:

1. Um Mürtaler Grobgnaisbereich (Semmering, Veitsch, Oberdorf, Talk Rabenwald).
2. Vor Ankogel-Hochalmkern: Wagrain, Lend, Millstätteralm, Nocke, Dienten, Saalfelden.
3. Vor Venedigerkern: Inschlagalm, Fieberbrunn, Lannersbach, Trens. Alles Gebiete, die alpidisch aktiv waren und durchwegs Einflußbereich der Tauernkristallisation! Dagegen Gleinalm, Koralm, Ötztaler Alpen frei davon, aber Talk auch dort sofort, wo darin alpidische Diaphthorese (Lavanttal). Typisch auch Balkan: Viel Andesit, viel Serpentin, aber weder Magnesit noch Talk! Deshalb Erzbringer noch Erzpender andesitisch.

Daher: Erzpender entweder penninischer Initialmagmatismus der alpidischen Orogenese direkt oder wahrscheinlicher eine orometamorphe Mobilisation dieser oder auch älterer Ultrabasite und Erzbringer somit die Orometamorphose (CORNELIUS) = Tauernkristallisation.

Eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in der Radex-Rundschau.

Diskussionsbemerkungen

RAMDOHR betont die Eindeutigkeit der metasomatischen Natur der beschriebenen Lagerstätte. HEIDE weist auf das Vorkommen idiomorphen Magnesits in Granitpegmatiten hin. MEIXNER erwähnt, daß Magnesit- und Spateisensteinlager in Österreich gleiche Entstehungsgeschichte zeigen. Weitere Bemerkung: FISCHER.

FR. HEGEMANN (München): Geochemische Methoden zur Untersuchung von Erzlagertstätten

Zur Einführung des Vortrages wurde die Vorbedingung geochemischer Untersuchungen an Erzlagertstätten, genauere spektrochemische Analysenverfahren heranzuziehen oder zu entwickeln, besprochen. Verfasser hat sich vor mehreren Jahren gemeinsam mit acht Mitarbeitern (Herrn A. SCHÖNTAG, O. LEUCHS, H. ZOELLNER u. a.) die Aufgabe gestellt, neue Arbeitsvorschriften zur spektrochemischen Mineralanalyse auszuarbeiten und die Fehlerquellen der Kohlebogen-Methode in systematischen Untersuchungen zahlenmäßig zu erfassen und einzuengen mit dem Ziele, bei der spektrochemischen Mineralanalyse nach Möglichkeit die gleichen Genauigkeiten zu erreichen wie bei der spektralanalytischen Bestimmung der Metalle.

Eine der Hauptaufgabe der Geochemie bei Untersuchungen an Erzlagertstätten besteht in der Deutung der genetischen Verhältnisse mittels geochemischer Leitelemente. An Magnetit- und Hämatitlagertstätten (Mitarbeiter Herr FR. ALBRECHT) sowie an Pyrit- und Magnetkieslagertstätten wurde die geochemische Methode erläutert, die wir bei solchen Untersuchungen anwenden. Eine neue graphische Darstellung der vielen spektrochemischen Erzanalysen und deren statistische geochemische Auswertung wurden in mehreren Lichtbildern vorgeführt. Als weitere Beispiele für geochemische Methoden wurden Untersuchungen über Blei-Zinklagertstätten und über die Frage nach der Herkunft des Mo auf einigen alpinen Blei-Zinklagertstätten herangezogen.

Die Ergebnisse unserer spektrochemischen und geochemischen Untersuchungen werden demnächst in mehreren Sonderarbeiten veröffentlicht.

Zum Schluß des Vortrages wurde hervorgehoben:

1. Die geochemischen Leitelemente halten im allgemeinen nicht das, was man bisher erwartet hat. Bei den meisten Lagerstätten ist nicht nur ein Element als „Leitelement“ heranzuziehen, sondern möglichst viele in bestimmten Gruppen und oft auch in den Verhältniszahlen ihrer Gewichtsprozente.

2. Bei geochemischen Untersuchungen zur Bildungsweise einer Erzlagerstätte ist nicht nur das jeweilige Haupterz geochemisch zu untersuchen, sondern alle verbreiteten Begleiterze. Wenn diese dann auch mit dem am Haupterz gewonnenen Befund übereinstimmen, so wird damit die Sicherheit der geochemischen Deutung stark erhöht.
3. Die geochemischen Untersuchungen ergeben zwar häufig ziemlich sichere Entscheidungen zur Bildungsweise einer Lagerstätte. Doch ist es nicht zulässig, eine Lagerstätte nur geochemisch zu behandeln. Vielmehr müssen die genetischen Untersuchungen an einer Lagerstätte mit allen zu Gebote stehenden Verfahren ausgeführt werden.

(Die Forschungsarbeiten wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.)

Diskussionsbemerkungen

SILBERSTEIN berichtet kurz über die Besichtigung der Duisburger Kupferhütte während der Tagung. Weitere Diskussionsbemerkungen wurden von RAMDOHR und HEIDE gegeben.

ISA KUBACH (Clausthal): **Geochemie des Siliziums in bildlicher Darstellung**

An Übersichtsbildern wird der Weg des Si innerhalb der obersten 16 km der Erdkruste aufgezeigt. Die Darstellung des Gesamt-„kreislaufs“ umfaßt die Hauptgesteinsgruppen; die Zunahme des Si im Verlauf der Differentiation zeigt eine Zusammenstellung der Silifizierungsquotienten der Eruptivgesteine und der sie zusammensetzenden Mineralien. Das Verhalten des Si im Bereich der Terrestren und Marinen Sedimente, bei ihrer Diagenese und bei der Metasomatose wird an Einzelbildern näher erklärt. Die Bilder sollen dazu dienen, alle Vorgänge, die eine Verschiebung und Wanderung des Si-Gehaltes bedingen, zu erfassen und damit ein Hilfsmittel sein für die Darstellung der Geochemie des Si.

Diskussionsbemerkungen

CORRENS warnt vor der Gefahr einer zu starren Festlegung durch ein Schema. Die Entstehung der Feuersteine nach CORRENS darf nicht zu apodiktisch aufgefaßt werden. Glaukonit ist nicht unter die terrestrischen Bedingungen zu rechnen. Schließlich ist die anorganische Ausfällung der Kieselsäure im Meerwasser keineswegs eindeutig bestimmt. Ergänzende Bemerkungen wurden von RAMDOHR und NEUHAUS ausgeführt.

O. E. RADCZEWSKI (Hamburg): **Zur Bestimmung der Tonminerale in Sedimenten und Böden**

Von den verschiedenen Verfahren der thermischen Analyse ist die Differentialthermoanalyse, welche die bei dem Brennen der Proben auftretenden thermischen Effekte registriert, relativ schnell zu einem Verfahren entwickelt worden, das auch quantitative Aussagen über die mineralische Zusammensetzung der Proben gestattet, während die einfachere Entwässerung nur den Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur angibt.

Es wird über Entwässerungsversuche berichtet, die gemeinsam mit R. RATH mit Hilfe einer Torsionswaage nach der dynamischen Methode in einem einfachen elektrischen Ofen durchgeführt wurden. Dabei betrug die gleichmäßige Erhitzungsgeschwindigkeit etwa 7° pro Minute. Die Genauigkeit der benutzten Torsionswaage von 1 mg erwies sich bei einer Einwaage von rund 1000 mg als ausreichend zur Erzielung eindeutiger reproduzierbarer Entwässerungskurven.

Solche Entwässerungskurven wurden von Kaolinit, Montmorillonit, Nontronit, Illit und Nadeleisen erz gezeigt, und zwar von den reinen Mineralen und von Mischungen je zweier Komponenten. Die Kurven der verschiedenen Mischungsglieder liegen im allgemeinen so günstig nebeneinander, daß sie sich mit einer Genauigkeit von etwa

$\pm 5\%$ halbquantitativ auswerten lassen. Aus den Entwässerungskurven der reinen Komponenten läßt sich der Gewichtsverlust der Mischungen nach folgender Formel berechnen: $p = \frac{m_1 p_1 + m_2 p_2}{n}$, wo p den Gewichtsverlust der Mischung, p_1 und p_2 die aus den Entwässerungskurven der Komponenten entnommenen Gewichtsverluste und m_1 und m_2 die Gewichte der beiden Komponenten, sowie n die Nettoeinwaage bedeuten. Bei i Mischungsgliedern erhält die Formel die Form $p = \frac{1}{n} \sum m_i p_i$.

Am Beispiel Nadeleisenerz/Illit wird die Übereinstimmung der gemessenen mit den nach obiger Formel berechneten Kurven gezeigt.

Auf die Verwendbarkeit dieses Verfahrens zur Identitätsprüfung wasserhaltiger Minerale verschiedener Fundorte oder natürlicher und synthetischer Verbindungen wird hingewiesen. Die Prüfung von Colemanit verschiedener Fundorte lieferte nahezu identische und mit den theoretischen Werten übereinstimmende Kurven.

Eine genaue Beschreibung des Verfahrens erfolgt in den Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band 29, 1952.

Diskussionsbemerkungen

CORRENS betont, daß die gleiche Apparatur beim Aufstellen der Kurven verwandt werden müsse. SILBERSTEIN fragt, ob auch noch auf Grund der heutigen Erfahrungen Bentonit als Indikator für vulkanische Entstehung anzusprechen ist. CORRENS bejaht diese Frage. NEUHAUS fragt an, ob im Vakuum gearbeitet worden sei, um einen Auftrieb zu vermeiden. Die Frage wird verneint. Weiterhin diskutierten RAMDOHR und HARDER.

W. WIMMENAUER (Freiburg i. Br.): Über einige tertiäre Eruptivgesteine Südwest-Deutschlands

Der Inhalt des Vortrages erscheint in folgenden Veröffentlichungen:

WIMMENAUER, W.: Petrographische Untersuchungen an einigen basischen Gesteinen des Oberrheingebietes, N. J. f. Min., Abh., **83**, 375—432, 1952.

WIMMENAUER, W.: Petrographische Untersuchungen über das Ankaratrit-Vorkommen im Kalisalzlager von Buggingen in Baden. — Mitt.-Bl. bad. geol. Landesanst. f. 1951 (1952).

Diskussionsbemerkungen: HEIDE, RAMDOHR.

Allgemeines

Bücherei der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt

In der Bücherei befinden sich z. Zt. folgende Periodika:

Keramische Zeitschrift, ab 1. Jahrgang fortlaufend.

Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, Sectio B:
Geographia, Geologia, Mineralogia et Petrographia
Bd. III, 1948 und IV, 1949.

Acta Geologica Polonica (Muzeum Ziemi)
Bd. I, Heft 1—4, 1950.

Wiadomości Muzeum Ziemi
Bd. IV, 1948, Bd. V, 1 + 2, 1950/51.

Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Serie A III, Geologica-Geographica 1—26, 1942—1951 und

Index Annalium Academiae Scientiarum Fennicae
Serie A, Bd. I—LIX.

Zentralblatt für Mineralogie

(Bis einschl. Jahrg. 1949. Zentralblatt f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Teil I und II)

Referierorgan für die gesamten Fachgebiete der Kristallographie, Mineralogie, Gesteinskunde, technischen Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde

Herausgegeben von

Prof. Dr. **H. O'Daniel** in Frankfurt a. M.
und Prof. Dr. **H. Schneiderhöhn** in Freiburg i. Br.

Das Zentralblatt, das bis 1942 unter dem Titel „Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie, Referate“ erschien, ist das älteste deutsche Referierorgan für die mineralogische und petrographische Wissenschaft. — Unter der zielbewußten Führung der Herausgeber, die von einem Stab von Mitarbeitern unterstützt werden, strebt das Zentralblatt eine möglichst vollständige, aber knappe Berichterstattung über die Weltliteratur an und ist bemüht, das wissenschaftliche Niveau der traditionsreichen Zeitschrift, deren Ursprünge bis auf das Jahr 1807 zurückreichen, weiterhin zu wahren und zu heben. Das Zentralblatt für Mineralogie ist für die Arbeit der Kristallographen, Mineralogen, Petrographen, Geochemiker und Lagerstättenforscher unentbehrlich.

Es erscheint in 2 einzeln beziehbaren Teilen, von denen jährlich 3 Hefte herauskommen.

TEIL I

Kristallographie und Mineralogie

unter der Schriftleitung von Prof. Dr. H. O'Daniel, Frankfurt a. M.,
Mineralogisches Institut der Universität

TEIL II

Gesteinskunde, technische Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde

unter der Schriftleitung von Prof. Dr. H. Schneiderhöhn, Freiburg i. Br.,
Mineralogisches Institut der Universität.

Die Hefte des Zentralblatts werden einzeln bei Ausgabe berechnet. Der Preis eines Heftes richtet sich nach dem Umfang.

Als Gegenstück zum Zentralblatt für Mineralogie erscheint im gleichen Verlag das Zentralblatt für Geologie und Paläontologie (ebenefalls Referierorgan). Auskunft darüber wird gerne gegeben.

(Erwin Nägele) Stuttgart-W, Johannesstr. 3/1

Neuerscheinung

Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden
Minerale

von Prof. Dr. W. Ehrenreich Tröger

Mineralog. Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

Erweiterte Fortführung von O. MÜGGE's Hilfstabellen zur mikroskopischen Mineralbestimmung, aus der Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien von H. ROSENBUSCH, 5. Aufl., 1927

17 Tabellen, 95 Diagramme, 256 Figuren, 16 Stereogramme im Text und auf 2 Beilagen, 9 Nomogramme. XI, 147 Seiten, Format: 16,5×25 cm. — In Leinen gebunden DM 27.80

Ein Vergleich mit MÜGGE's „Hilfstabellen zur mikroskopischen Mineralbestimmung“, deren Nachfolger das vorliegende Werk sein soll, läßt sofort drei auffällige Neuerungen erkennen: „Kristallbilder, Variationsdiagramme und Nomo-
gramme“. — Neuerungen, die die Benutzung der Tabellen außerordentlich erleichtern und zu einer genauen Bestimmung der Minerale sehr wesentlich beitragen.

Das in jahrelanger Arbeit entstandene Buch entspricht dem neuesten Stand des Wissens und wird wegen seiner übersichtlichen Darstellung, seiner Gründlichkeit und Exaktheit bei allen Fachleuten großen Anklang finden. — Es gehört in die Hand jedes Kristallographen, Mineralogen und Petrographen!

Ein ausführlicher Prospekt

mit Inhaltsverzeichnis und Probeseiten steht allen Interessenten auf Wunsch gerne kostenlos zur Verfügung.

1952

Erzmikroskopisches Praktikum

von **Hans Schneiderhöhn**

Dr. phil., ord. Professor für Mineralogie, Gesteins- und Lagerstättenkunde
an der Universität Freiburg i. Br.

XII, 284 Seiten, Format: 16,5×25 cm. Mit 113 Abbildungen im Text und auf 32 Kunstdrucktafeln, 39 Tabellen im Text und auf zwei Beilagen und einem Anhang mit 24 erzmikroskopischen Bestimmungstabellen. — In Leinen geb. DM 40,80

Das Buch ist für den erzmikroskopischen Hochschulunterricht und zum Selbststudium bestimmt, vor allem für Anfänger. Theoretische Ausführungen, insbesondere optischer Natur, sind sehr stark reduziert, dagegen sind alle praktischen Anweisungen, so z. B. die Verfahren zur Herstellung der Erzanschliffe, recht ausführlich gehalten. Auch die theoretischen Grundlagen des Schleif- und Poliervorgangs werden sehr eingehend behandelt. Die letzten Kapitel befassen sich mit den erzmikroskopischen Beobachtungen am Einzelmineral, den Verwachsungen und Gefügearten der Einzelminerale.

Dem Werk sind ein gesonderter Bestimmungsschlüssel und 24 Bestimmungstafeln für die 180 häufigsten Mineralien beigelegt.

Ein ausführlicher Prospekt

mit Inhaltsverzeichnis und Textproben wird Interessenten auf Wunsch gerne kostenlos gesandt.

Druck: Ernst Klett, Stuttgart-W